

Pedro Miguel Fernandes Gomes

# **Qualidade do ar em zonas industriais – Caso de estudo do Barreiro**

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade  
Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre

Orientador Científico:  
Professor Doutor Francisco Ferreira

Área de especialização:  
Gestão e Sistemas Ambientais

Maio de 2008



## **Agradecimentos**

Agradeço ao Professor Doutor Francisco Ferreira pela orientação e pelo empenho na revisão desta tese de mestrado.

Agradeço também à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo, em particular a Eng.<sup>a</sup> Luísa Nogueira, a cedência dos dados utilizados indispensáveis para a realização desta tese.

## Resumo

A influência do sector industrial na qualidade do ar ambiente pode ser avaliada através de diversos poluentes, nomeadamente o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e o dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ). Embora este último seja predominantemente associado ao tráfego rodoviário, a ocorrência em ambientes industriais de concentrações elevadas de  $\text{SO}_2$  é por vezes também acompanhada por um aumento dos níveis de  $\text{NO}_x$  resultantes de processos de combustão. Neste trabalho avaliou-se o caso de estudo da zona Industrial do Barreiro. Apesar de grande parte do tecido industrial neste concelho ter sido desactivado, permanecem em funcionamento diversas unidades que continuam a ser importantes em termos de emissões. Tal facto conduz a que este seja o único local da Região de Lisboa e Vale do Tejo onde se registaram excedências aos valores-limite legislados para o  $\text{SO}_2$ , tendo em conta o diagnóstico da situação em termos de qualidade do ar. A avaliação da distribuição espacial de  $\text{SO}_2$  e de  $\text{NO}_2$  permitiu identificar as zonas de maiores concentrações destes poluentes (junto às fontes pontuais no caso do  $\text{SO}_2$  e nas áreas mais urbanas no caso do  $\text{NO}_2$ ). O trabalho efectuado permitiu também avaliar a área de representatividade de três estações de monitorização da qualidade do ar geridas pela Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo em funcionamento na área em estudo, bem como complementar o conhecimento obtido através desta rede de monitorização.



## Abstract

The influence of industry in the ambient air quality can be measured through various pollutants, particularly sulphur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) and nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ). While the latter is predominantly associated with road traffic, in industrial environments high concentrations of  $\text{SO}_2$  are sometimes accompanied by an increase in  $\text{NO}_x$ . This work evaluated the case study of the air quality in the Industrial area of Barreiro. Though much of the industry in this county has been disabled, several units remain in business and continue to be important in terms of emissions. Because of this industrial influence Barreiro is currently the only place in the Lisbon and Tagus Valley Region with exceedences to the limit values legislated for  $\text{SO}_2$ , according to the diagnosis of the situation in terms of air quality. The assessment of the spatial distribution of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  allowed the identification of areas of higher concentrations of these pollutants (at the point sources in the case of  $\text{SO}_2$  and in most urban areas in the case of  $\text{NO}_2$ ). It also allowed the identification of the area of representativeness of three air quality stations in operation in the area of study managed by the Commission for Coordination and Regional Development of the Lisbon and Tagus Valley Region, as well as to complement the existing data provided by the monitoring network.

## Índice

|   |    |
|---|----|
| Introdução.....   | 11 |
| <i>Objectivos e âmbito.....</i>   | 13 |
| <i>Organização do documento .....</i>                                       | 14 |
| 1 Qualidade do ar em zonas industriais.....                                 | 15 |
| 1.1 <i>Poluentes avaliados.....</i>   | 16 |
| 1.1.1 Dióxido de azoto.....   | 16 |
| 1.1.2 Dióxido de enxofre.....   | 19 |
| 1.2 <i>Sazonalidade .....</i>   | 22 |
| 1.3 <i>Enquadramento Legislativo .....</i>                                  | 23 |
| 1.4 <i>Princípio da medição por difusão passiva .....</i>                   | 24 |
| 2 Metodologia.....  | 31 |
| 2.1 <i>Caracterização da área em estudo.....</i>                            | 31 |
| 2.2 <i>Diagnóstico da qualidade do ar .....</i>                             | 35 |
| 2.3 <i>Medição por difusão passiva .....</i>                                | 41 |
| 2.3.1 Selecção dos locais de amostragem.....                                | 41 |
| 2.3.2 Período de Medição .....  | 46 |
| 2.3.3 Garantia e Controlo de Qualidade do método utilizado .....            | 46 |
| 2.3.4 Utilização de brancos .....   | 47 |
| 2.3.5 Erros no manuseamento, vandalismo e desaparecimento de material ..... | 48 |
| 2.4 <i>Avaliação da representatividade das estações .....</i>               | 48 |
| 3 Resultados e Discussão.....   | 51 |
| 3.1 <i>Método por difusão passiva.....</i>                                  | 51 |
| 3.2 <i>Meteorologia .....</i>   | 53 |
| 3.3 <i>Garantia e Controlo de Qualidade do método utilizado .....</i>       | 54 |
| 3.3.1 Avaliação da precisão das medições .....                              | 54 |
| 3.3.2 Incerteza associada às medições .....                                 | 55 |
| 3.3.3 Extrapolação das concentrações obtidas.....                           | 58 |
| 3.4 <i>Método automático (estações de monitorização).....</i>               | 60 |
| 3.4.1 Comparação com indicadores presentes na legislação.....               | 63 |
| 3.5 <i>Mapeamento das concentrações de dióxido de azoto .....</i>           | 66 |
| 3.5.1 Campanhas de Inverno .....  | 66 |
| 3.5.2 Campanhas de Verão.....   | 68 |
| 3.5.3 Média Anual.....  | 69 |
| 3.6 <i>Mapeamento das concentrações de dióxido de enxofre.....</i>          | 70 |
| 3.6.1 Campanha de Inverno .....   | 71 |
| 3.6.2 Campanhas de Verão.....   | 73 |
| 3.6.3 Média anual .....   | 75 |
| 3.7 <i>Avaliação da representatividade das estações .....</i>               | 75 |

|   |                                 |    |
|---|---------------------------------|----|
| 4 | Conclusões.....                 | 81 |
| 5 | Referências Bibliográficas..... | 85 |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 0.1: Cidade de Manchester no séc. XIX (Fonte: Wikipédia, 2008) .....   | 11 |
| Figura 0.2: Dados de mortalidade e de qualidade do ar recolhidos na altura do grande episódio de Londres em 1962 (Fonte: Tente, 2005).....  | 12 |
| Figura 1.1: Ciclo dos compostos azotados (Fonte: CE, 1997).....   | 17 |
| Figura 1.2: Emissões de NO <sub>x</sub> em Portugal, distribuídas por sector de actividade (Fonte: APA, 2006) 19  |    |
| Figura 1.3: Emissões de SO <sub>x</sub> em Portugal, distribuídas por sector de actividade (Fonte: APA 2006) .20  |    |
| Figura 1.4: Tubos de difusão standard da <i>Radiello</i> e representação esquemática, em corte e planta, de um aparelho de monitorização passiva .....  | 26 |
| Figura 1.5: Abrigo com tubos de difusão <i>Radiello</i> .....   | 26 |
| Figura 2.1: Enquadramento do concelho do Barreiro .....   | 32 |
| Figura 2.2: Densidade populacional por concelho em 2001 e variação da população entre 1991 e 2001 (Fonte: CCDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005)).....  | 33 |
| Figura 2.3: Distribuição espacial das emissões de SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> (ton/km <sup>2</sup> /ano) na região de Lisboa e Vale do Tejo (2000/2001) (Fonte: CCDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005)) ..... | 34 |
| Figura 2.4: Emissões de SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> na região de LVT, distribuídas por sector de actividade (Fonte: Inventar e CCDR-LVT, 2006) .....  | 34 |
| Figura 2.5: Localização das estações de qualidade do ar na área em estudo .....   | 36 |
| Figura 2.6: Fotografias das EQA da área em estudo (de cima para baixo e da esquerda para a direita: Hospital Velho, Lavradio, Escavadeira e Paio Pires) (Fonte: www.qualar.org) .....                         | 36 |
| Figura 2.7: Matrizes de correlação para as concentrações horárias de NO <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> , para as EQA da AML Sul .....   | 38 |
| Figura 2.8: Perfis horários das concentrações de NO <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> registados nas EQA da área em estudo .....   | 39 |
| Figura 2.9: Comparação entre os perfis horários de concentrações de diversos poluentes medidos nas EQA da área em estudo .....  | 40 |
| Figura 2.10: Grelha de amostragem adoptada – 40 pontos - grelha próxima 500x500m junto às estações de monitorização da qualidade do ar do Barreiro e grelha alargada 2x2km nos restantes locais.....          | 42 |
| Figura 2.11: Áreas de representatividade avaliadas tendo em conta um raio em redor das EQA's de 1 km (a vermelho) e 1,5 km (a verde) .....  | 50 |
| Figura 3.1: Gráficos <i>Boxplot</i> para as diversas semanas de medição de NO <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> .....  | 52 |
| Figura 3.2: Histogramas dos intervalos de velocidade do vento verificados em cada uma das semanas de medição .....  | 54 |
| Figura 3.3: Representação do CV e da incerteza das medições tendo em conta as concentrações obtidas .....   | 58 |
| Figura 3.4: Regressão linear simples (NO <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> ) para as concentrações obtidas por tubos de difusão vs. EQA (método de referência) .....   | 59 |
| Figura 3.5: Variação horária das concentrações de SO <sub>2</sub> durante os dois períodos de medição .....   | 62 |
| Figura 3.6: Variação horária das concentrações de NO <sub>2</sub> durante os dois períodos de medição .....   | 63 |
| Figura 3.7: Rectas de regressão obtidas para os valores medidos nas EQA durante a campanha vs. Média anual e indicadores presentes na legislação.....   | 65 |
| Figura 3.8: Mapa de interpolação das concentrações de NO <sub>2</sub> medidas na primeira semana de Inverno e respectiva rosa dos ventos (valores em percentagem, e vento calmo incluído no centro) .....     | 66 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.9: Mapa de interpolação das concentrações de NO <sub>2</sub> medidas na segunda semana de Inverno e respectiva rosa dos ventos.....    | 67 |
| Figura 3.10: Mapa de interpolação das concentrações médias de NO <sub>2</sub> medidas no Inverno e respectiva rosa dos ventos.....              | 67 |
| Figura 3.11: Mapa de interpolação das concentrações de NO <sub>2</sub> medidas na primeira semana de Verão e respectiva rosa dos ventos.....    | 68 |
| Figura 3.12: Mapa de interpolação das concentrações de NO <sub>2</sub> medidas na segunda semana de Verão e respectiva rosa dos ventos.....     | 69 |
| Figura 3.13: Mapa de interpolação das concentrações médias de NO <sub>2</sub> medidas no Verão e respectiva rosa dos ventos .....               | 69 |
| Figura 3.14: Mapa de interpolação das concentrações médias de NO <sub>2</sub> medidas durante as 4 campanhas .....                              | 70 |
| Figura 3.15: Mapa de interpolação das concentrações de SO <sub>2</sub> medidas na primeira semana de Inverno e respectiva rosa dos ventos ..... | 71 |
| Figura 3.16: Mapa de interpolação das concentrações de SO <sub>2</sub> medidas na segunda semana de Inverno e respectiva rosa dos ventos .....  | 72 |
| Figura 3.17: Mapa de interpolação das concentrações médias de SO <sub>2</sub> medidas no Inverno e respectiva rosa dos ventos.....              | 72 |
| Figura 3.18: Mapa de interpolação das concentrações de SO <sub>2</sub> medidas na primeira semana de Verão e respectiva rosa dos ventos.....    | 73 |
| Figura 3.19: Mapa de interpolação das concentrações de SO <sub>2</sub> medidas na segunda semana de Verão e respectiva rosa dos ventos.....     | 74 |
| Figura 3.20: Mapa de interpolação das concentrações médias de SO <sub>2</sub> medidas no Verão e respectiva rosa dos ventos .....               | 74 |
| Figura 3.21: Mapa de interpolação das concentrações médias de SO <sub>2</sub> medidas durante as 4 campanhas .....                              | 75 |
| Figura 3.22: Representatividade da EQA da Escavadeira relativamente ao SO <sub>2</sub> .....  | 76 |
| Figura 3.23: Representatividade da EQA da Escavadeira relativamente ao NO <sub>2</sub> .....  | 77 |
| Figura 3.24: Representatividade da EQA do Lavradio relativamente ao SO <sub>2</sub> .....   | 77 |
| Figura 3.25: Representatividade da EQA do Lavradio relativamente ao NO <sub>2</sub> .....   | 78 |
| Figura 3.26: Representatividade da EQA de Paio Pires relativamente ao SO <sub>2</sub> .....   | 79 |
| Figura 3.27: Representatividade da EQA de Paio Pires relativamente ao NO <sub>2</sub> .....   | 79 |

## Índice de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1.1: Valores legislados para o NO <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> , para protecção da saúde humana, de acordo com o Decreto-lei n.º 111/2002 ..... | 24 |
| Tabela 1.2: Principais vantagens e desvantagens do uso de amostragem por difusão passiva.....  | 27 |
| Tabela 2.1: Zonas e aglomerações onde se insere o concelho do Barreiro.....  | 31 |
| Tabela 2.2: População residente em 1981, 1991 e 2001 (Adaptado de CCDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005)).....   | 32 |
| Tabela 2.3: Emissões anuais de SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> para cada um dos concelhos abrangidos pela área de estudo (ano de 2003).....            | 35 |
| Tabela 2.4: Resumo das situações de excedência ocorridas na área em estudo, nos últimos 5 anos 38  |    |
| Tabela 2.5: Classificação de pontos de amostragem de acordo com os critérios definidos na Decisão 97/101/CE, de 27 de Janeiro de 1997.....               | 44 |
| Tabela 2.6: Classificação dos diversos locais de amostragem.....   | 45 |
| Tabela 2.7: Estações de monitorização da qualidade do ar utilizadas para comparação .....  | 47 |
| Tabela 3.1: Parâmetros estatísticos das campanhas de avaliação com tubos difusores de NO <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> .....                            | 51 |
| Tabela 3.2: Parâmetros meteorológicos registados durante as campanhas .....  | 53 |
| Tabela 3.3: Avaliação da precisão das medições de NO <sub>2</sub> .....  | 55 |
| Tabela 3.4: Avaliação da precisão das medições de SO <sub>2</sub> .....  | 55 |
| Tabela 3.5: Incerteza associada às medições de NO <sub>2</sub> .....   | 56 |
| Tabela 3.6: Incerteza associada às medições de SO <sub>2</sub> .....   | 56 |
| Tabela 3.7: Parâmetros estatísticos das campanhas de avaliação após aplicação do factor de correcção .....   | 59 |
| Tabela 3.8: Estatísticas descritivas para o SO <sub>2</sub> medido nas EQA da área em estudo durante o período de campanha .....                         | 60 |
| Tabela 3.9: Estatísticas descritivas para o NO <sub>2</sub> medido nas EQA da área em estudo durante o período de campanha .....                         | 61 |
| Tabela 3.10: Indicadores registados nas EQA da área em estudo, para o período de campanha e para o ano de 2006.....                                      | 64 |
| Tabela 3.11: Pontos de amostragem abrangidos pelas áreas de 1 km e 1,5 km de raio em redor de cada EQA .....   | 76 |

## Introdução

*“There's so much pollution in the air now that if it weren't for our lungs there'd be no place to put it all.”*

**Robert Orben**



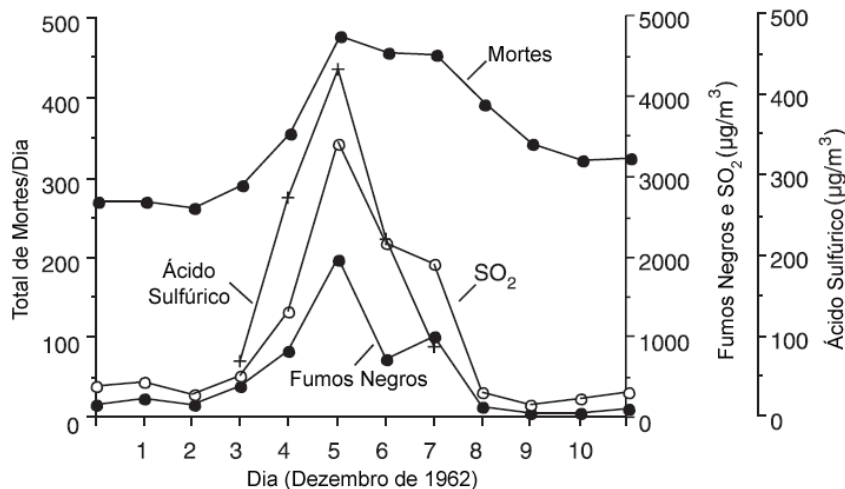
**Figura 0.1: Cidade de Manchester no séc. XIX (Fonte: Wikipédia, 2008)**

Hoje em dia, imagens deste tipo já não são fáceis de encontrar na Europa Ocidental. Apesar dos efeitos visíveis no ar ambiente das emissões de poluentes atmosféricos com origem antropogénica serem menos evidentes, não significa que o problema da poluição do ar em áreas urbanas e industriais tenha deixado de existir. Apenas se tornou menos perceptível pelas populações em geral.

A poluição atmosférica tem sido desde há muito reconhecida como uma forma de poluição potencialmente letal (Kaushik *et al*, 2006), sendo responsável por 310.000 mortes prematuras na Europa todos os anos, um número superior ao das mortes causadas por acidentes rodoviários. A poluição atmosférica afecta particularmente grupos sensíveis como as crianças e os idosos, bem como as pessoas que padecem de doenças cardíacas e pulmonares (ambas causas comuns de mortalidade na Europa). A poluição do ar também origina outros problemas de saúde pública, tais como o aumento da incidência de doenças respiratórias (como a asma), o aumento do número de internamentos hospitalares e o incremento do número de dias de baixa médica por doença. Estima-se que os danos provocados na saúde humana devido aos efeitos da poluição atmosférica provoquem um custo para a economia europeia entre 427 e 790 mil milhões de euros por ano (LEEZEN, 2008).

Os efeitos agudos nefastos sobre a saúde humana decorrentes de episódios de poluição foram documentados aquando da ocorrência de um grande episódio deste tipo que ocorreu em Londres, em 1962. A Figura 0.2 apresenta alguns destes dados, recolhidos numa base sistemática, como as medições de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), de fumos negros, para além dos dados relativos à mortalidade

diária na capital inglesa (Tente, 2005).



**Figura 0.2: Dados de mortalidade e de qualidade do ar recolhidos na altura do grande episódio de Londres em 1962 (Fonte: Tente, 2005)**

As cidades são por natureza concentrações de seres humanos, materiais e actividades. Apresentam, por conseguinte os níveis mais elevados de poluição e as maiores áreas de impacte. Inicialmente a poluição do ar ambiente foi um fenómeno puramente urbano (Fenger, 1999).

Por outro lado, a poluição atmosférica foi inicialmente subestimada, uma vez que regra geral as pessoas eram menos críticas acerca das suas condições de vida, e não tinham meios para avaliar os impactes de longo prazo, como por exemplo os cancerígenos. Além disso, muitos dos registos históricos referem-se a impactes estéticos, sob a forma de odores e sujidades, que não são prejudiciais para a saúde em si. Por último, deve ser reconhecido que até à Segunda Guerra Mundial, muitas pessoas tinham uma atitude ambivalente em relação à poluição, que de certa forma era percebida como um símbolo de riqueza e crescimento. Assim, a publicidade da época mostrava imagens de fumegantes chaminés e carros com fumos de escape bem visíveis - imagens que quase ninguém iria adoptar hoje (Fenger, 1999).

A importância dada à problemática da qualidade do ar tem vindo a crescer significativamente. Um dos aspectos que justifica este aumento de importância é que ao longo das últimas décadas nos países mais desenvolvidos, um conjunto de problemas de poluição do ar tem vindo a ser identificado e, apesar de forma diferenciada, sendo corrigido. As soluções foram, em alguns casos, bastante visíveis no dia-a-dia das pessoas. Contudo, a problemática da poluição atmosférica está longe de estar solucionada. Apesar dos muitos anos de regulamentação ambiental, as emissões atmosféricas provenientes de processos industriais ou de combustão em unidades industriais impõem riscos e causam graves impactes sobre a saúde humana e sobre o ambiente natural e social (por exemplo, culturas, florestas, recursos hídricos, ecossistemas naturais, edifícios, monumentos históricos, etc.)



(Mirasgedis *et al*, 2008). Factores como o crescimento das populações, as actividades industriais e o incremento do número de veículos em circulação nas zonas urbanas, conjugados com a deficiente aplicação de normas de emissão em fontes pontuais têm vindo a contribuir para a degradação dos níveis de qualidade do ar.

## *Objectivos e âmbito*

No presente trabalho pretende-se reflectir sobre as situações de poluição em ambientes urbano-industriais e efectuar uma avaliação dos níveis de dióxido de azoto e dióxido de enxofre no ar ambiente na zona industrial do Barreiro. Pretende-se igualmente avaliar as zonas de maior exposição da população a estes poluentes, bem como estudar as suas relações com outros poluentes atmosféricos tais como as partículas inaláveis e o ozono. Procurou-se complementar a informação que actualmente existe em termos de qualidade do ar na área em estudo, sobretudo em termos de resolução espacial, uma vez que a técnica por difusão passiva utilizada neste estudo é um meio simples, rápido e relativamente pouco oneroso de avaliação simultânea, numa extensa área, das concentrações médias de poluentes gasosos. Este tipo de método, complementar à monitorização efectuada em estações fixas e cuja utilização está prevista pela legislação em vigor, permite criar mapas da distribuição espacial das concentrações dos poluentes medidos recorrendo a técnicas de interpolação geoestatística.

Um outro objectivo deste trabalho foi o de avaliar a representatividade das medições efectuadas diariamente nas estações de monitorização da qualidade do ar (EQA) da área em estudo, ou seja, perceber em que medida a poluição aí observada é representativa da poluição real verificada em toda a sua envolvente.

## *Organização do documento*

O trabalho desenvolve-se ao longo de quatro capítulos, a saber:

1. **Qualidade do ar em zonas industriais**, inclui a revisão bibliográfica acerca do tema em estudo, nomeadamente o enquadramento dos conceitos teóricos fundamentais à compreensão deste trabalho;
2. **Metodologia**, o qual se refere ao capítulo onde a metodologia utilizada para a realização deste estudo é descrita, com algum detalhe;
3. **Resultados e discussão**, capítulo caracterizado pela exploração e interpretação dos resultados obtidos;
4. **Conclusões**, capítulo onde se faz a síntese dos principais resultados e ilações decorrentes deste trabalho.

## 1 Qualidade do ar em zonas industriais

Os possíveis efeitos na saúde humana, derivados das emissões de grandes fontes industriais, têm sido uma preocupação de longa data, especialmente quando estas actividades estão localizadas nas proximidades de zonas urbanas, onde estão presentes habitações, escolas, comércio e serviços públicos (De Santis et al, 2004). Por outro lado, o aumento dos níveis de poluição atmosférica devido à rápida urbanização e ao crescimento das emissões relacionadas com os transportes rodoviários são hoje em dia causa de grandes preocupações. Um planeamento correcto de estratégias de diminuição da poluição atmosférica é, portanto, essencial, a fim de minimizar os efeitos nocivos das emissões. As políticas de gestão da qualidade do ar são normalmente desenvolvidas através de uma série de processos, que incluem a monitorização da qualidade do ar, elaboração de inventários de emissões e definição de estratégias de controlo de emissões, e o controlo da conformidade a longo prazo (Bhanarkar *et al*, 2006).

Entre os mais importantes poluentes atmosféricos emitidos pelas principais fontes industriais encontram-se o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e os óxidos de azoto ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ) cujos níveis no ar ambiente se encontram actualmente legislados. A União Europeia estabeleceu um enquadramento legislativo abrangente de forma a permitir o desenvolvimento económico ao mesmo tempo que se avança no sentido de obter níveis adequados de qualidade do ar. Um grande número de directivas especificam requisitos mínimos para o controlo das emissões de fontes específicas, tais como grandes instalações de combustão, maquinaria móvel não rodoviária, tintas e solventes, entre outras. (IIASA, 2005).

Os efeitos nocivos de curto prazo sobre a saúde humana resultantes de poluentes atmosféricos são bem conhecidos. Novas evidências apontam, no entanto, também para muitos efeitos de longo prazo resultantes da exposição crónica a poluentes atmosféricos, mesmo nos casos em que os níveis destes poluentes se encontram abaixo dos valores legislados em termos de qualidade do ar. Provou-se que a exposição crónica ao  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_2$  se encontra associada a uma diminuição da função pulmonar, aumento da prevalência de asma e de outras doenças respiratórias. Embora os efeitos da mistura de poluentes ainda não sejam bem compreendidos, os estudos apontam para um agravamento sinérgico dos sintomas devido à exposição a vários poluentes. Obter uma melhor compreensão da distribuição espacial dos poluentes do ar e da sua inter-relação é uma condição necessária e um passo importante no sentido de aumentar a nossa compreensão acerca das relações entre a poluição atmosférica e as doenças respiratórias (Yuval, 2006).

É expectável o declínio das emissões da maioria dos principais poluentes atmosféricos no espaço da UE-25, mesmo sob o pressuposto de um crescimento económico acelerado. Particularmente no caso do dióxido de enxofre, estão previstas significativas reduções como consequência da entrada em vigor da directiva relativa às Grandes Instalações de Combustão. Para os poluentes que desde há

mais tempo têm estado em foco pela legislação Comunitária (como o dióxido de enxofre e os óxidos de azoto), a contribuição dos sectores tradicionalmente considerados como fontes dominantes irá diminuir significativamente (IIASA, 2005).

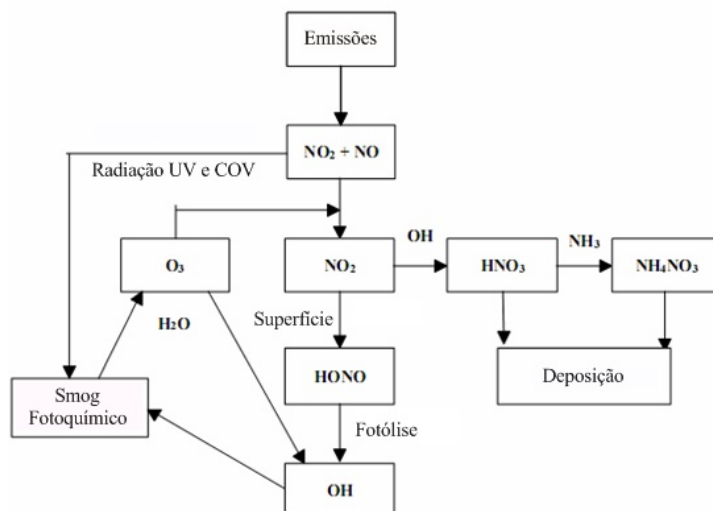
No entanto, apesar de actualmente existir um maior controlo das fontes de emissões de poluentes atmosférico, continuam a existir em Portugal e em outros países europeus zonas com elevada população exposta a níveis de poluição superiores ao permitido, quer devido ao elevado número de fontes pontuais que aí se concentram, quer também ao aumento da predominância do uso do transporte individual, em detrimento dos transportes colectivos.

## 1.1 *Poluentes avaliados*

Tendo em atenção a natureza diversificada das fontes poluentes na área em estudo, a amostragem incidiu sobre traçadores, quer das emissões do tráfego rodoviário quer das emissões industriais, tendo sido avaliados o  $\text{NO}_2$ , originado por oxidação do azoto atmosférico durante os processos de combustão (Fenger, 1999) e maioritariamente emitido pelo tráfego automóvel, e o  $\text{SO}_2$  que é o poluente atmosférico clássico associado ao conteúdo em enxofre nos combustíveis fósseis (Fenger, 1999), com origem predominantemente industrial. Apesar da importância das emissões do tráfego rodoviário para os níveis de  $\text{NO}_2$  observados nas EQA instaladas nesta zona, da análise do histórico de dados destas estações verifica-se que as situações episódicas de elevadas concentrações de  $\text{SO}_2$  com origem na actividade industrial são frequentemente acompanhadas por um aumento dos níveis de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ).

### 1.1.1 Dióxido de azoto

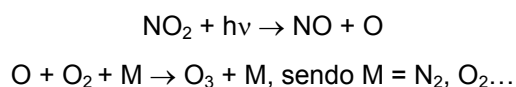
Os óxidos de azoto ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) são essencialmente formados pela oxidação do azoto atmosférico nos processos de combustão incompleta a altas temperaturas ( $> 800\text{ }^\circ\text{C}$ ), pela combinação do oxigénio e azoto do ar. Quanto mais elevada for a temperatura de combustão mais quantidade de  $\text{NO}$  é gerada. Em contacto com o ar o  $\text{NO}$  é rapidamente oxidado a  $\text{NO}_2$ . A concentração de  $\text{NO}_2$  é uma complexa função que varia com as condições meteorológicas, as emissões de óxidos de azoto, a oxidação do  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  e deste a outras espécies. Factores como a dispersão atmosférica, a deposição e a transformação química provocam uma diminuição nas concentrações de  $\text{NO}_2$  à medida que nos afastamos das fontes emissoras (CE, 1997). O ciclo dos compostos azotados é apresentado na Figura 1.1.



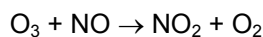
**Figura 1.1: Ciclo dos compostos azotados (Fonte: CE, 1997)**

Cerca de 90% das emissões de  $\text{NO}_x$  efectua-se sob a forma de monóxido de azoto (NO), gás incolor e inodoro, que se transforma rapidamente em  $\text{NO}_2$  por oxidação, sendo esta reacção favorecida pela radiação ultravioleta. Em áreas urbanas a principal fonte de  $\text{NO}_x$  são os veículos automóveis, pelo que as concentrações deste poluente acompanham geralmente as variações do tráfego automóvel. Nos veículos automóveis a emissão de  $\text{NO}_x$  ocorre maioritariamente sob a forma de NO.

Na presença de compostos orgânicos voláteis (COV) e de radiação solar, os  $\text{NO}_x$  têm um papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozono. Na presença de luz solar, ocorre a formação de ozono a partir da fotólise do  $\text{NO}_2$  para comprimentos de onda  $\lambda < 424 \text{ nm}$ :

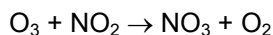
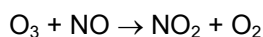


Não existem outras fontes relevantes de ozono na atmosfera para além da reacção acima descrita (Seinfeld e Pandis, 1997). Depois de formado, o  $\text{O}_3$  reage com o NO regenerando a molécula de  $\text{NO}_2$ :



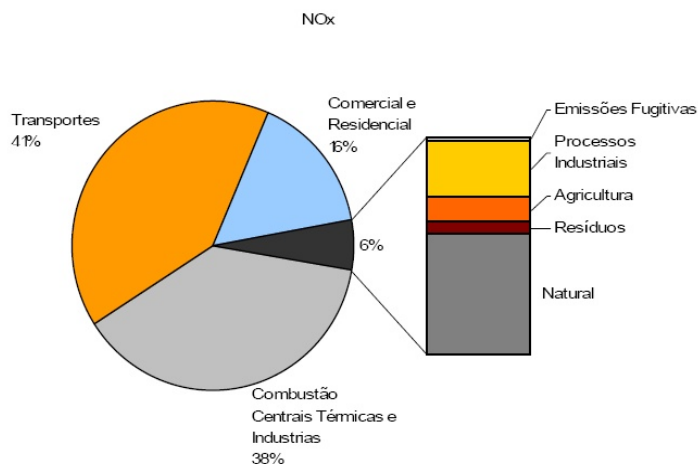
À noite as concentrações de NO e  $\text{NO}_2$  existentes nos centros urbanos entram em reacções que levam ao consumo de  $\text{O}_3$ . As concentrações de NO e  $\text{NO}_2$  nas zonas rurais são baixas não havendo uma contribuição destas espécies para o consumo de  $\text{O}_3$ . Verifica-se portanto diferenças acentuadas nas concentrações de  $\text{O}_3$  entre as zonas urbanas e as zonas rurais.

À noite as reacções de consumo de ozono e respectiva produção/consumo de  $\text{NO}_2$  são:



As condições climáticas e, em particular, as condições de ventilação (os fluxos de ar e altura da camada de mistura) são tão importantes na determinação das concentrações atmosféricas de  $\text{NO}_2$  como os níveis de emissão. Assim, as características dos ventos e a evolução dinâmica da camada de mistura são elementos fundamentais para a compreensão da poluição atmosférica urbana. Muitas vezes formam-se ilhas de calor em torno de zonas urbanas, o que pode dificultar uma eficiente troca de massas de ar com o meio envolvente. Em tais condições os poluentes atmosféricos sofrem recirculação na camada de mistura, originando concentrações elevadas. Nestas massas de ar em recirculação, podem ocorrer reacções fotoquímicas, o que vai piorar ainda mais a situação. Este problema é especialmente visível na zona do Mediterrâneo, onde as brisas de terra que causam recirculação são igualmente comuns e de forte intensidade. Em conclusão, os processos químicos de compostos azotados na atmosfera são complexos e em áreas urbanas são também dependentes da presença de outros poluentes (tais como os hidrocarbonetos) e da meteorologia (CE, 1997).

As emissões de  $\text{NO}_x$  em Portugal provêm principalmente do sector dos “Transportes” (41%), da “Combustão em Centrais Térmicas e na Indústria” (38%) e do sector “Comércio e Residencial” (16%) – valores para 2003 sem incluir emissões provenientes de fontes naturais tal como se pode ver na Figura 1.2. As fontes pontuais representam cerca de 29% das emissões de  $\text{NO}_x$ , em 2003, das quais 66% provêm das indústrias de produção de energia, 14% da refinação de petróleo, 10% da indústria de cimento e 6% da produção da pasta de papel. Estas actividades contribuem para emissões relativamente mais elevadas nos concelhos onde se encontram instaladas indústrias deste tipo (Sines, Matosinhos, Barreiro e Setúbal). As fontes em área representam 71% das emissões nacionais de  $\text{NO}_x$ . Para estas fontes contribuem com maior significado os Transportes e o sector Comercial e Residencial. Verifica-se por isso emissões mais elevadas nos concelhos com elevado número de habitantes como acontece no litoral centro e norte e, principalmente, em Lisboa, Porto e concelhos limítrofes (APA, 2006) Em presença de certos poluentes atmosféricos e sob o efeito da radiação solar os  $\text{NO}_x$  constituem igualmente, como precursores, uma importante fonte de poluição fotoquímica.



**Figura 1.2: Emissões de NO<sub>x</sub> em Portugal, distribuídas por sector de actividade (Fonte: APA, 2006)**

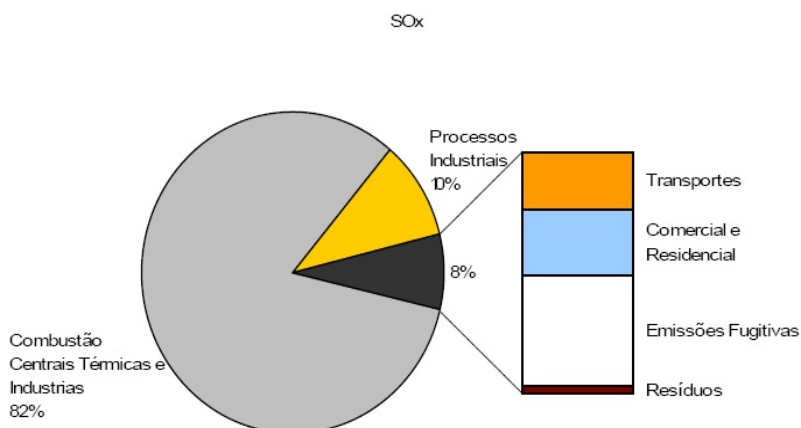
Em termos de efeitos no ambiente, o NO<sub>2</sub> é um forte agente oxidante que reage no ar com a água, oxigénio (O<sub>2</sub>) ou outros oxidantes para formar ácido nítrico (H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>), contribuindo para a formação de chuvas ácidas. (com pouca expressão em Portugal), as quais acidificam os meios naturais (por exemplo, as águas de lagos) e atacam quimicamente algumas estruturas (causando por exemplo corrosão em materiais metálicos), bem como os tecidos vegetais (AIRAQ, 2006).

O NO<sub>2</sub> é um gás irritante que penetra nas ramificações mais finas das vias respiratórias. A partir de 200 µg/m<sup>3</sup> pode causar uma alteração da função respiratória, uma hiper-reatividade brônquica nos asmáticos e um aumento da sensibilidade dos brônquios nas infecções em crianças. O NO<sub>2</sub> é menos solúvel que o NO. Os efeitos do NO<sub>2</sub> são bastante variáveis de acordo com o nível de exposição. Uma exposição crónica aumenta o risco de aparecimento de doenças respiratórias. Em concentrações reduzidas, os óxidos de azoto podem provocar uma irritação das vias aéreas superiores e dos olhos. Tem grande impacto ao nível da doença asmática, nos adultos, aumentando a frequência e a gravidade das crises. Uma intoxicação aguda forte pode mesmo causar a morte por asfixia, na medida em que, o NO<sub>2</sub> reage com a hemoglobina para formar um complexo estável impedindo a fixação do oxigénio. (AIRAQ, 2006).

### 1.1.2 Dióxido de enxofre

O SO<sub>2</sub> resulta fundamentalmente da queima de combustíveis fósseis que contêm enxofre e de processos industriais tais como refinarias, petrolíferas, indústria do papel e indústria química. Em Portugal, as emissões de SO<sub>x</sub> provenientes dos sectores “Produção de Energia e Combustão na Indústria” e “Processos Industriais” contribuíram com 92% para o total de emissões nacionais deste poluente em 2003. Os sectores “Emissões Fugitivas”, “Comércio e Residencial” e “Outras Fontes de Combustão Estacionárias” e “Transportes”, excluindo o transporte aéreo em cruzeiro, são os sectores que se seguem em termos de percentagem de contribuição para as emissões de SO<sub>x</sub>. No seu

conjunto estes sectores contribuem com 7,5% para o total de emissões de  $\text{SO}_x$  em 2003 (APA, 2006) (Figura 1.3). É sobretudo em fontes pontuais que ocorrem as emissões de  $\text{SO}_x$  (86,4%), o que explica a maior contribuição dos concelhos de Barreiro, Sines, Matosinhos, Setúbal, Albergaria-a-Velha e Abrantes onde se encontram instalações industriais de produção de electricidade (Barreiro, Sines, Setúbal e Abrantes), refinarias de petróleo (Sines e Matosinhos), produção de pasta de papel (Setúbal e Albergaria-a-Velha) e indústria química (no Barreiro) (APA, 2006). As emissões assumem um papel mais importante no Inverno devido às condições atmosféricas de anticiclone. Estas favorecem o fenómeno de inversão térmica que tem um efeito de bloqueio dos poluentes ao nível do solo e impede a sua dispersão. Depois de libertado para a atmosfera, o  $\text{SO}_2$  pode ser convertido em outros compostos e/ou removido da atmosfera por vários mecanismos. Processos como oxidação, deposição húmida, deposição seca, absorção pela vegetação e pelo solo, a dissolução em água ou outros contribuem para a remoção de  $\text{SO}_2$  da atmosfera. Os processos de remoção predominantes são a deposição húmida e a absorção (WBK, 2003).



**Figura 1.3: Emissões de  $\text{SO}_x$  em Portugal, distribuídas por sector de actividade (Fonte: APA 2006)**

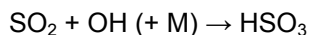
Na presença do oxigénio do ar o  $\text{SO}_2$  pode transformar-se em trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) que na presença de água (humidade do ar) dá rapidamente origem a ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e contribui indirectamente na formação das chuvas ácidas com as suas consequências nos solos e vegetação.

Os processos de oxidação do  $\text{SO}_2$  na atmosfera podem ocorrer de forma homogénea em fase gasosa, de forma homogénea em fase aquosa, heterogénea sobre a superfície de partículas ou em combinações destas três. Os processos de oxidação de dióxido de enxofre são influenciados por fenómenos fotoquímicos e pela temperatura do ar, sendo que as taxas de oxidação de  $\text{SO}_2$  são maiores no Verão do que no Inverno e maiores a meio do dia do que à noite. A importância relativa dos processos de oxidação será determinada pelas condições atmosféricas, especificamente pela humidade relativa e pela concentração e composição das partículas em suspensão. A oxidação homogénea de  $\text{SO}_2$  em fase gasosa envolve três mecanismos distintos: (i) oxidação por compostos intermediários reactivos fotoquimicamente gerados, (ii) oxidação por compostos intermediários



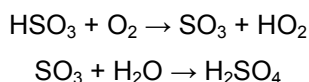
reactivos termicamente gerados e (iii) foto-oxidação directa do SO<sub>2</sub>.

Ao considerar o mecanismo (i), a reacção mais importante é a oxidação de SO<sub>2</sub> com o radical hidroxilo (OH):



Onde M é uma outra molécula (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O no ar, por exemplo). Esta equação resulta num tempo de meia-vida para o SO<sub>2</sub> de cerca de 10 dias e a formação do radical HSO<sub>3</sub> conduz eventualmente à formação de ácido sulfúrico (WBK, 2003).

O percurso mais comum para a formação do ácido sulfúrico é dado pelas seguintes reacções:



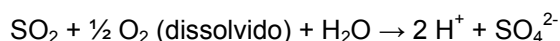
Outras reacções de oxidação em fase gasosa incluem reacção com o oxigénio atómico (O) e reacções com outras espécies oxidantes tais como o ozono (O<sub>3</sub>), HO<sub>2</sub> e radicais orgânicos. No entanto, estas reacções têm pouco significado quando comparadas com a reacção com o radical OH, quer devido às baixas taxas de reacção quer devido às baixas concentrações de espécies reactivas que ocorrem sob condições atmosféricas normais.

A oxidação do pelo processo (ii) envolve reacções com alcenos, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou NO<sub>3</sub>. Devido às elevadas concentração de alcenos necessários para as reacções com estes compostos, a reacção de oxidação do SO<sub>2</sub> através deste mecanismo só ocorre em ambientes urbanos ou em zonas industriais com fontes de alcenos. No caso das reacções com N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NO<sub>3</sub>, os resultados obtidos demonstram que a taxa de oxidação do SO<sub>2</sub> não é mensurável.

A foto-oxidação directa do SO<sub>2</sub> pelo mecanismo (iii) envolve a reacção de moléculas de SO<sub>2</sub> excitadas por radiação solar com oxigénio (O<sub>2</sub>), para produzir trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>). Este reage rapidamente com o vapor de água para formar ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Sendo um processo lento, esta reacção não é considerada como uma importante via para a remoção de SO<sub>2</sub> da atmosfera.

As reacções homogéneas em fase gasosa conduzem à produção de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que posteriormente sofre condensação originando partículas com neutralização parcial por via do NH<sub>3</sub>. Através da reacção com NH<sub>3</sub>, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é convertido em (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e/ou NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>.

O SO<sub>2</sub> também é removido da atmosfera por meio de oxidação catalítica em solução, em nuvens de gotículas, nevoeiro, superfícies húmidas de plantas e do solo, ou na superfície de massas de água. Esta reacção pode ser descrita pela equação:



Esta relação envolve a dissolução de  $\text{SO}_2$  numa solução aquosa para formar  $\text{H}_2\text{SO}_3$  que por sua vez, é rapidamente oxidado para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Como exemplos de catalisadores incluem-se o  $\text{NH}_4^+$  ou certos iões metálicos (WBK, 2003).

De entre os poluentes atmosféricos com origem antropogénica, o  $\text{SO}_2$  pode ser considerado como o mais importante em termos de deterioração de vários materiais (CE, 1997a).

O  $\text{SO}_2$  causa irritação dos olhos e problemas de ordem respiratória, como irritação das vias respiratórias superiores, nariz e garganta. Pode também causar lesões a nível pulmonar, tosse e obstrução respiratória. A partir de determinadas concentrações pode ainda potenciar os efeitos de doenças cardiovasculares e respiratórias, como por exemplo a asma. Na presença de outros poluentes como as partículas observa-se um efeito de sinergia, agravando-se ainda mais estas situações. As pessoas asmáticas são particularmente sensíveis ao  $\text{SO}_2$ .

## 1.2 Sazonalidade

Os poluentes atmosféricos em ambiente urbano podem ter um amplo espectro de fontes que influenciam os seus padrões espaciais e temporais, padrões estes que dependem fortemente dos processos químicos dominantes e de factores meteorológicos, tal como a radiação solar, a temperatura do ar ambiente e os ventos predominantes. Muitos poluentes podem partilhar algumas das fontes, mas os processos físicos e químicos que condicionam o seu destino final são diferentes. O impacto da meteorologia também é específico para cada poluente e depende das escalas temporais distintas da química atmosférica de cada poluente. Como resultado, as características dos diferentes poluentes atmosféricos variam muito no espaço e no tempo (Yuval, 2006).

As diferentes características dos poluentes atmosféricos começam logo pelos diferentes modos de como estes são gerados sendo assim possível distinguir dois tipos: os poluentes primários e os secundários. Os primeiros são emitidos directamente para a atmosfera, os segundos resultam da transformação dos poluentes primários por diferentes reacções químicas.

A maioria dos poluentes evolui segundo um ciclo sazonal bem marcado:

- Os poluentes primários (óxidos de azoto, partículas finas em suspensão) apresentam geralmente concentrações mais elevadas durante os períodos de Inverno do que durante os de Verão, devido nomeadamente a condições de maior estabilidade atmosférica;
- Ao invés, as concentrações de ozono são mais elevadas durante a Primavera e Verão em

comparação com as de Outono e Inverno. Trata-se de um poluente secundário cuja produção está essencialmente relacionada com a intensidade da radiação solar.

A sazonalidade é importante na avaliação dos níveis de SO<sub>2</sub>, uma vez que a conversão de dióxido de enxofre em aerossóis de sulfato varia em cada estação, devido a modificações na composição química da atmosfera, no nível de radiação solar e no clima. Estas alterações podem conduzir a uma muito maior carga de sulfatos no Verão, embora as emissões deste poluente sejam geralmente mais elevadas no Inverno (Costabile *et al*, 2006).

### 1.3 Enquadramento Legislativo

A Directiva n.º 96/62/CE do Conselho, de 27 de Setembro de 1996, relativa à avaliação e gestão do ar ambiente, também denominada por Directiva-Quadro da qualidade do ar, veio definir um novo quadro legislativo e estabelecer as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar ambiente na União Europeia (UE). Esta Directiva foi transposta para a ordem jurídica nacional pelo Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho de 1999.

De acordo com o artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 276/99 compete ao Instituto do ambiente (IA) e às Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) competentes em razão do território, a avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente. Especificamente às CCDR compete avaliar e garantir a qualidade das medições efectuadas. Concretamente, no artigo 7º, pode ler-se que cabe a cada CCDR a avaliação da qualidade do ar ambiente na sua área de jurisdição, cobrindo "todo o território".

A fixação dos valores-limite para os poluentes designados pela Directiva-Quadro foi sendo efectuada através da publicação de diferentes diplomas, tal como a Directiva 1999/30/CE, de 22 de Abril, a qual veio introduzir valores-limite para o dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), partículas inaláveis (PM<sub>10</sub> – partículas em suspensão atmosféricas de diâmetro inferior a 10 µm) e chumbo (Pb). Esta directiva, assim como a Directiva 2000/69/CE, de 16 de Dezembro, que introduziu valor-limite para o monóxido de carbono (CO) e o benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), foi transposta para o direito interno através do Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril. Os valores-limite (VL) bem como a respectiva margem de tolerância (MT) para os poluentes em estudo (NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>) apresentam-se na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1: Valores legislados para o NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, para protecção da saúde humana, de acordo com o Decreto-lei n.º 111/2002**

| Dióxido de azoto – NO <sub>2</sub>                                     |                                     |  |
|--|-------------------------------------|--|
| Período de referência  | Designação                          | Valor legislado (µg/m <sup>3</sup> )   |
| Horário  |                                     | 200  |
|  | Valor Limite<br>(a cumprir em 2010) | (a não ultrapassar mais do que 18 vezes num ano<br>- é avaliado usando o indicador <b>19º máximo horário</b> ) |
|  |                                     | Em 2006: 240   |
|  | Valor Limite + MT<br>(a)            | (a não ultrapassar mais do que 18 vezes num ano<br>- é avaliado usando o indicador <b>19º máximo horário</b> ) |
| Anual  | Valor Limite<br>(a cumprir em 2010) | 40<br>(é avaliado usando o indicador <b>média anual</b> )  |
|  | Valor Limite + MT<br>(a)            | Em 2006: 48<br>(é avaliado usando o indicador <b>média anual</b> )   |
|  |                                     |  |
| Dióxido de enxofre – SO <sub>2</sub>                                   |                                     |  |
| Período de referência  | Designação                          | Valor legislado (µg/m <sup>3</sup> )   |
| Horário  |                                     | 350  |
|  | Valor Limite<br>(a cumprir em 2005) | (a não ultrapassar mais do que 24 vezes num ano<br>- é avaliado usando o indicador <b>25º máximo horário</b> ) |
| Diário   |                                     | 125  |
|  | Valor Limite<br>a cumprir em 2005)  | (a não ultrapassar mais do que 3 vezes num ano -<br>é avaliado usando o indicador <b>4º máximo diário</b> )    |
| <b>Legenda:</b> (a) Margem de tolerância variável de acordo com o ano. |                                     |  |

#### 1.4 Princípio da medição por difusão passiva

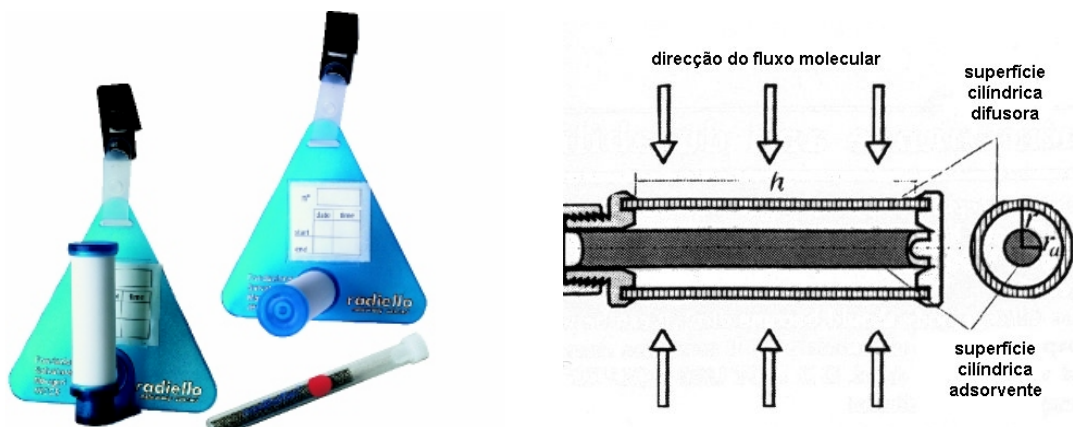
A necessidade de avaliar simultaneamente vários poluentes, de uma forma economicamente eficiente tem impulsionado o desenvolvimento da técnica de amostragem por difusão passiva. Segundo Ferm e Svamberg (1997) esta técnica tem muitas vantagens na aplicação no terreno, uma vez que não

necessita de calibração, de ligação à electricidade ou da presença de técnicos. Os amostradores são pequenos, leves, passíveis de reutilização e silenciosos. Esta técnica foi proposta como sendo adequada para múltiplas finalidades: medições de poluentes atmosféricos, tanto em áreas urbanas como rurais; avaliação preliminar da qualidade do ar com vista ao design de futuras redes de monitorização da qualidade do ar e diagnóstico de redes de monitorização existentes (avaliação da sua representatividade); avaliação da exposição (do homem, dos ecossistemas e do património cultural), a determinados níveis de poluição do ar; medições de rotina; avaliações relacionadas com poluentes especificamente originados pelo tráfego rodoviário; avaliação da distribuição espacial de poluentes atmosféricos; e validação de modelos de dispersão (Costabile *et al*, 2006).

A amostragem recorrendo a tubos de difusão permite calcular as concentrações médias do poluente no ar ambiente, durante o período de exposição dos tubos. Este tipo de equipamento é de manuseamento simples e permite amostrar simultaneamente uma extensa área, sendo assim possível criar mapas da distribuição espacial das concentrações dos poluentes medidos recorrendo a técnicas de interpolação dos resultados.

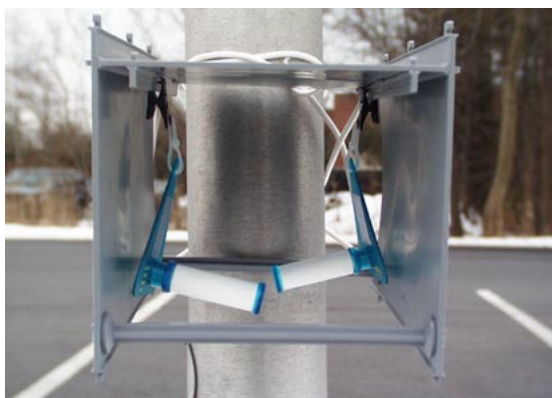
A amostragem por difusão passiva é feita através da utilização de tubos, os quais se colocam por um tempo determinado nas áreas a amostrar. Estes tubos contêm no seu interior um cilindro, revestido de material adsorvente, que fixa o poluente (Figura 1.4). Durante esse período de amostragem o ar flui para o interior do tubo, a uma taxa controlada por difusão molecular, e o poluente é adsorvido no cilindro interior, que fornecerá um valor médio de concentração desse poluente para o período total de exposição. Uma vez que a velocidade de adsorção está relacionada com a temperatura, é necessário corrigi-la com a temperatura média observada durante o período de exposição.

Os tubos difusores são colocados no interior de abrigos de polipropileno que os protegem da chuva, da radiação solar e permitem reduzir a velocidade do vento (Figura 1.5). Os abrigos são por sua vez instalados, na sua maioria, em postes de iluminação pública, de electricidade, ou telefónicos, a cerca de 2 metros de altura, de forma a evitar furtos ou danos por parte dos transeuntes e por ser ainda representativa da altura à qual se dá a inalação dos poluentes por parte da população exposta.



Fonte: Radiello

**Figura 1.4. Tubos de difusão standard da *Radiello* e representação esquemática, em corte e planta, de um aparelho de monitorização passiva**



Fonte: Radiello

**Figura 1.5. Abrigo com tubos de difusão *Radiello***

O princípio do método utilizado para a amostragem do dióxido de enxofre e do dióxido de azoto assenta no facto destes poluentes atmosféricos serem quimiadsorvidos pela trietanolamina (TEA) como iões ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_2^-$ , respectivamente). As concentrações dos iões sulfito e sulfato são depois medidas por cromatografia iónica, enquanto o ião nitrato é analisado pela mesma técnica ou por espectrofotometria, na banda do espectro visível.

A técnica por difusão passiva, complementar a outros métodos de como a monitorização efectuada em estações fixas, permite avaliar, com um custo aceitável, as concentrações médias de poluentes gasosos durante um determinado período de exposição em áreas bastante extensas. Todavia, sendo esta uma técnica de monitorização indicativa, é bastante menos precisa e exacta do que os equipamentos automáticos, estando a qualidade das medições condicionada por parâmetros relacionados com as condições de exposição dos tubos (factores meteorológicos, por exemplo) e com a sua manipulação.

As vantagens e desvantagens deste tipo de método de medição encontram-se na Tabela 1.2.

**Tabela 1.2. Principais vantagens e desvantagens do uso de amostragem por difusão passiva**

| Vantagens  | Desvantagens  |
|--|---|
| Baixo custo, dispensando inclusive o consumo de energia eléctrica  | Método com uma margem de erro significativa, não tendo o mesmo nível de exactidão de medições automáticas   |
| Especialmente indicado para avaliações em áreas extensas ou largos períodos de tempo                             | Não fornece dados em tempo real, apenas uma concentração média para o período total de exposição, não permitindo muitas vezes a comparação com os limites legislados (ex: quando se trate de médias horárias) |
| Possibilidade de reutilização de alguns componentes  | Tubos são, por vezes, roubados/vandalizados   |
| Operação simples   |   |
| Possibilidade de serem instalados em locais remotos, onde a instalação de equipamentos automáticos não é viável. |   |
| Não necessitam de calibração no terreno  |   |

A utilização de tubos de difusão é particularmente útil em situações em que se pretendam conhecer as concentrações de determinados poluentes a longo termo, de forma a permitir uma comparação aproximada com os limites legislados baseados na média anual, bem como, para obter uma imagem da distribuição espacial das concentrações mais elevadas, e onde a instalação de analisadores automáticos não é possível. São menos adequados para avaliar as concentrações no ar ambiente na vizinhança imediata de fontes de emissão específicas (como indústrias) uma vez que não detectam flutuações de curta duração nas concentrações, tais como as resultantes das flutuações na direcção do vento.

A utilização dos tubos de difusão requer a necessidade de se trabalhar com critérios de controlo e garantia de qualidade (QA/QC) muito estritos. Desta forma, as questões pertinentes relativamente à aplicação deste método a determinados poluentes e o respectivo QA/QC relacionam-se essencialmente com (DRAOT-LVT, 2000):

- Limites de detecção - a bibliografia recomenda que os amostradores sejam expostos durante períodos de tempo suficientemente longos para que os valores médios obtidos estejam acima do limite de detecção (este tipo de tubos tem sido utilizado sobretudo em ambientes ocupacionais ou ambientes interiores com concentrações mais altas do que as

geralmente encontradas no ar ambiente);

- Conformidade com os métodos que sejam utilizados ou venham a ser utilizados numa avaliação permanente (analísadores em contínuo, por exemplo). Estudos de comparação das medidas dos amostradores (tubos tipo Palmes) com as respostas integradas dos analisadores em contínuo (para determinação da exactidão) demonstram a linearidade entre os resultados de ambos para o  $\text{NO}_2$ , mas para o  $\text{SO}_2$  verifica-se uma subestimação das medidas pelos amostradores passivos que aconselha a aplicação de uma correcção sistemática a todos os valores.
- Interferências e perdas de material absorvido. Os tubos de difusão *standard* apresentam correlações significativas com os dados de analisadores de  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_x$  (por quimiluminescência) mas sobrestimam de forma significativa as concentrações de  $\text{NO}_2$ . O grau de sobrestimação aumenta de forma inversamente proporcional à relação média  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  num dado local. Este facto pode ser explicado pela reacção química no tubo entre o  $\text{NO}$  e o  $\text{O}_3$  para gerar o excesso de  $\text{NO}_2$ . Para tal não é possível aplicar uma correcção quantitativa satisfatória aos dados individuais. Este efeito de sobrestimação só é provavelmente significativo em ambiente urbano onde as fontes locais directas de  $\text{NO}$  aumentam substancialmente a relação  $\text{NO}/\text{NO}_2$ ;
- Tempo de exposição. As concentrações medidas como resultado da exposição dos tubos durante quatro semanas são inferiores às medidas no caso em que a concentração média foi obtida durante o mesmo período por exposições de uma semana (4 x 1 semana), o que poderá resultar de uma perda subsequente do material retido (explicação mais razoável do que por saturação do absorvente). O estudo conclui que a exposição de quatro semanas parece “compensar” de alguma forma o efeito de sobrestimação referido (embora este efeito seja fortuito e não quantificável, já que o processo de perda é independente da localização mas a sobrestimação não o é).

Há vários factores que influenciam a resposta dos tubos de difusão, uma vez que estes são afectados por vários mecanismos que podem causar um efeito de sobrestimação ou subestimação das concentrações em relação às obtidas através dos métodos de referência. Algumas das razões que podem causar uma sobrestimação, no caso dos tubos de  $\text{NO}_2$ , podem resultar do efeito individual ou combinado dos três seguintes factores de interferência:

- Encurtamento do caminho de difusão, devido a turbulência na área circundante do tubo por acção do vento (por exemplo, em localizações de tráfego onde os tubos possam ser afectados pela turbulência da passagem de viaturas a velocidades elevadas);
- Bloqueio da radiação UV pelo material do tubo resultando numa redução da fotólise do  $\text{NO}_2$  no tubo;
- Efeito de interferência pelo poluente PAN (peroxi-acetil nitrato), oxidante fotoquímico



associado a emissões provenientes do tráfego rodoviário.

Alguns dos factores conhecidos como causadores de subestimação, no caso dos tubos de NO<sub>2</sub>, são:

- Aumento do período de exposição. Períodos de exposição mais curtos originam leituras de concentrações mais elevadas do que períodos de exposição mais longos. Este fenómeno deve-se à degradação do nitrito absorvido ao longo do tempo;
- Extracção insuficiente de nitrito das *cartridges*;
- Degradação fotoquímica do complexo de nitrito-trietanolamina pela luz, apesar deste efeito ser minimizado pela utilização de tubos difusores opacos.

De entre os factores enunciados, os que causam uma sobrestimação de concentrações parecem ser os mais frequentes e difíceis de eliminar (AEAT, 2006).

Os parâmetros meteorológicos observados durante o período de amostragem têm uma influência significativa quer ao nível das reacções químicas dos poluentes na atmosfera, quer ao nível da interferência com o funcionamento dos tubos de difusão. Estudos laboratoriais efectuados por Hangartner (2001) permitiram estabelecer intervalos de segurança de medições para a temperatura, pressão e humidade:

- Na amostragem de NO<sub>2</sub>, o intervalo de segurança relativamente à temperatura está entre os 5°C e os 50°C;
- A influência da pressão atmosférica resulta numa diminuição da eficácia da amostragem com o aumento desta. Para o NO<sub>2</sub> estima-se que a influência da pressão atmosférica nos locais de medição esteja na ordem dos 5% por cada 1000m. Em países montanhosos esta influência pode ser significativa, no entanto, desde que seja conhecida a altitude pode ser facilmente calculado um factor de correcção;
- Relativamente à humidade relativa (HR), não foram registadas alterações na eficácia da adsorção entre os 20% e 80% de humidade relativa.

No sentido de minimizar potenciais problemas provocados por factores como velocidades de vento elevadas ou muito reduzidas e precipitação, tiveram-se em conta as seguintes orientações:

- A Norma Europeia EN 13528-1:2002, de 11 de Outubro de 2002, para este método, aconselha a utilização de abrigos protectores. No entanto, o mesmo documento recomenda que os abrigos sejam concebidos de modo a garantir que o movimento de ar no seu interior seja representativo do ar na sua envolvente, e que o seu desenho não afecte significativamente a direcção do vento e a taxa de difusão no tubo;
- Deve ser evitada a exposição dos tubos em áreas de fraca movimentação do ar. A velocidade de circulação do ar na parte aberta do tubo deve ser da ordem de 10cm/s para que 99% do NO<sub>2</sub> seja recolhido. Para velocidades inferiores cria-se uma zona de estagnação à entrada do tubo que impede a renovação do ar.

Outras causas de erro, a considerar na análise dos resultados obtidos, resultam de:

- Erros no manuseamento dos tubos, quer na sua abertura, quer na colocação da substância adsorvente no difusor;
- Erros na análise, resultantes da contaminação da amostra e da utilização de reagentes não padronizados;
- Exposição dos tubos em áreas de deficiente circulação do ar. A velocidade de circulação do ar para recolher 99% do NO<sub>2</sub> deve ser da ordem de 10 cm/s verificando-se que, para valores inferiores, se cria uma zona de estagnação à entrada do tubo que impede a circulação do ar.

Assim, aquando da análise de resultados torna-se necessário recorrer a técnicas de verificação de erros e a critérios para desprezar valores considerados inconsistentes.

A legislação de qualidade do ar ambiente em vigor, nomeadamente o Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril, especifica objectivos de qualidade de dados. “Todos os métodos e ferramentas que possibilitam o acesso a informação têm incertezas associadas”. A incerteza deve ser entendida, neste contexto, como sendo a medida quantitativa do desvio mais provável do valor medido em relação ao “valor real”. Por isso, existem formas de quantificação da exactidão associada aos métodos de avaliação introduzidas de forma harmonizada para a União Europeia por um grupo de trabalho da Comissão Europeia.

O valor de referência proposto por Van Aalst *et al* (1999) para medições indicativas, como é o caso destas medições recorrendo a tubos de difusão, é de 30%. O cálculo da incerteza pode efectuar-se, tendo por base os tubos de difusão expostos em duplicado ou triplicado e os resultados das estações de monitorização da qualidade do ar (EQA) da Escavadeira e de Paio Pires para o mesmo período. A forma de cálculo da incerteza, disposta na Norma Europeia EN 13528-1:2002, encontra-se indicada de seguida:

$$incerteza(\%) = \frac{|\bar{x} - x_{ref}| + 2S}{x_{ref}} \times 100$$

Em que:

$\bar{x}$  é o valor da média dos resultados das repetições de medições

$x_{ref}$  é o valor de concentração “real” (aceite como tal, dado ser medido através do método de referência)

$S$  é o desvio padrão das medições

## 2 Metodologia

### 2.1 Caracterização da área em estudo

A avaliação das concentrações de NO<sub>2</sub> e de SO<sub>2</sub> abrangeu todo o território do concelho do Barreiro tendo sido também considerados alguns locais de amostragem nos concelhos do Seixal (freguesias de Paio Pires e da Arrentela) e da Moita (freguesias da Baixa da Banheira e de Alhos Vedros).

A área em estudo insere-se na região de Lisboa e Vale do Tejo e na sub-região (NUTII) da Península de Setúbal. Em termos de unidades funcionais de gestão da qualidade do ar a maior parte desta área encontra-se integrada na aglomeração da Área Metropolitana de Lisboa Sul (AML Sul), com excepção das freguesias de Palhais e Coina no concelho do Barreiro, que fazem da zona da Península de Setúbal/Alcácer do Sal. Segundo o Decreto-Lei nº 276/99, de 23 de Julho, define-se como “Zona” uma área geográfica de características homogéneas, em termos de qualidade do ar, ocupação do solo e densidade populacional e como “Aglomeração” uma zona caracterizada por um número de habitantes superior a 250.000 ou em que a população seja igual ou fique aquém de tal número de habitantes, desde que não inferior a 50.000, sendo a densidade populacional superior a 500 habitantes/km<sup>2</sup>.

A construção do eixo central das comunicações ferroviárias entre o Norte e o Sul, bem como a proximidade de Lisboa, permitiram que o Barreiro, outrora povoação vocacionada para as actividades da pesca, salicultura e moagem, atingisse um grande desenvolvimento com a instalação das primeiras fábricas de cortiça e a entrada em laboração das indústrias químicas em 1907, dando início ao grande complexo industrial em que se transformou o Barreiro durante o século XX e que provocou fortes surtos migratórios, provenientes, principalmente, da região sul do país.

**Tabela 2.1: Zonas e aglomerações onde se insere o concelho do Barreiro**

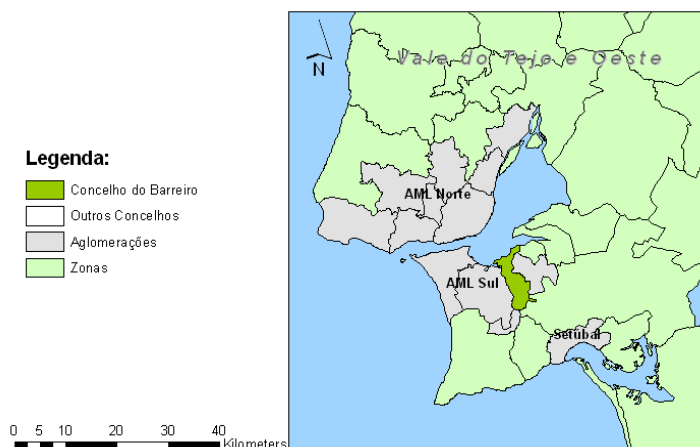
| Zona ou Aglomeração                 | Área<br>(Km <sup>2</sup> ) | População<br>residente<br>(hab.) | Densidade<br>populacional<br>(hab./km <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--|
| Península de Setúbal/Alcácer do Sal | 2.698                      | 147.280                          | 54,6   |
| AML Sul                             | 217                        | 422.436                          | 1.943,4  |

Adaptado de: CCDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005)

O concelho do Barreiro situa-se na margem sul do estuário do Tejo, no distrito de Setúbal e é composto por oito freguesias: Barreiro, Lavradio, Palhais, Santo André, Verderena, Alto do Seixalinho,

Santo António da Charneca e Coina, abrangendo uma área geográfica de 32 km<sup>2</sup>. Tem a particularidade de ser uma zona essencialmente plana com o ponto mais alto a cerca de 10 metros de altitude.

Na Figura 2.1, pode visualizar-se a localização deste concelho relativamente à AML Sul e à região de Lisboa e Vale do Tejo.



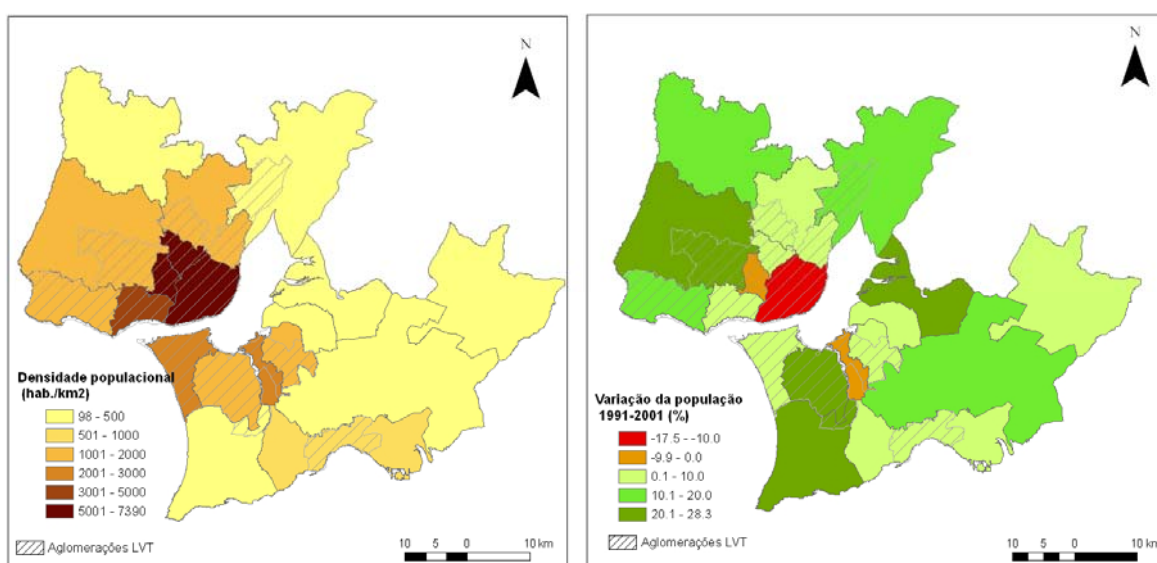
**Figura 2.1: Enquadramento do concelho do Barreiro**

Na Tabela 2.2 apresentam-se os dados da área e da população residente dos concelhos abrangidos pelo estudo, relativos aos Censos do INE.

**Tabela 2.2: População residente em 1981, 1991 e 2001 (Adaptado de CCDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005))**

| NUT/Concelho                 | Área 2001<br>(km <sup>2</sup> ) | População<br>Residente 1981 | População<br>Residente 1991 | População<br>Residente 2001 |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| PORTUGAL                     | -                               | 9.833.014                   | 9.867.147                   | 10.356.117                  |
| Região Lisboa e Vale do Tejo | -                               | 3.261.578                   | 3.290.795                   | 3.447.173                   |
| AML                          | 32.127,0                        | 2.502.044                   | 2.520.708                   | 2.661.850                   |
| GRANDE LISBOA                | 1.084,0                         | 1.897.624                   | 1.880.215                   | 1.947.261                   |
| PENÍNSULA DE SETÚBAL         | 1.581,4                         | 584.648                     | 640.493                     | 714.589                     |
| Barreiro                     | 32,0                            | 88.052                      | 85.768                      | 79.012                      |
| Moita                        | 54,6                            | 53.240                      | 65.086                      | 67.449                      |
| Seixal                       | 95,7                            | 89.169                      | 116.912                     | 150.271                     |

O concelho do Barreiro, com cerca de 79 mil residentes em 2001, concentra aproximadamente 3% da população da Área Metropolitana de Lisboa (AML). Nas duas últimas décadas verificou-se um decréscimo da população deste concelho de cerca de 10%, o que contrasta com o aumento da população verificada nos concelhos limítrofes (Figura 2.2). As principais causas deste decréscimo de população residente serão o envelhecimento da mesma e os movimentos migratórios para outros concelhos dentro da AML com outra capacidade de atracção, uma vez que parte do emprego que existia no Barreiro desapareceu com o fecho da maioria das unidades industriais aí instaladas. Actualmente, com a desactivação destas unidades fabris, o Barreiro perdeu muito das suas características de pólo industrial, estando a população activa, maioritariamente, ligada ao sector terciário e exercendo, grande parte, a sua actividade fora do concelho.

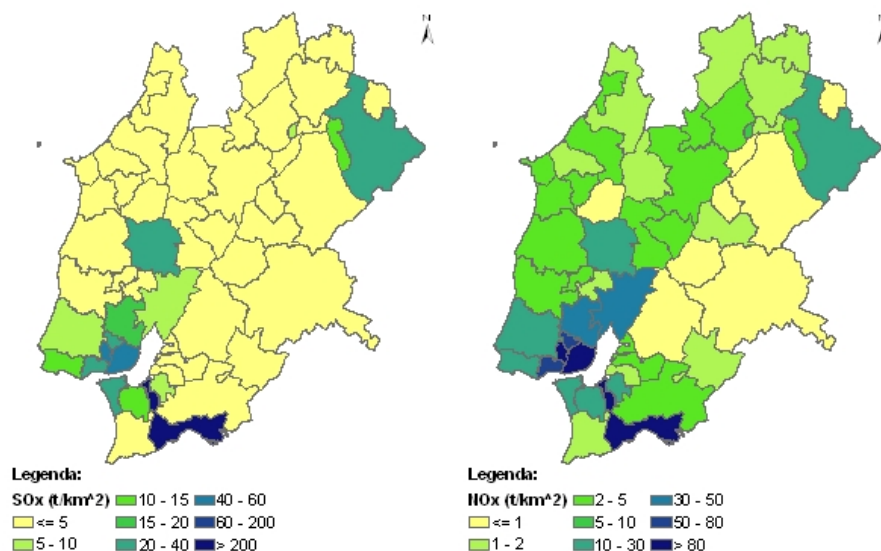


**Figura 2.2: Densidade populacional por concelho em 2001 e variação da população entre 1991 e 2001**  
(Fonte: CCDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005))

Apesar de parte das unidades industriais do Barreiro terem sido desactivadas, continuam em actividade diversas unidades importantes em termos de emissões atmosféricas. No concelho do Barreiro destaca-se uma unidade de co-geração a fuel-óleo da CPPE – Companhia Portuguesa S.A que produz energia eléctrica e vapor utilizado em várias unidades industriais (56 MW), a unidade de produção de química inorgânica de base e de fertilizantes da Adubos de Portugal e as fábricas de Fosfato dicálcico e de Sulfato de alumínio da QUIMITÉCNICA. No concelho do Seixal, na freguesia do Paio Pires, é de destacar a unidade do sector siderúrgico da Lusosider – Aços Planos SA.

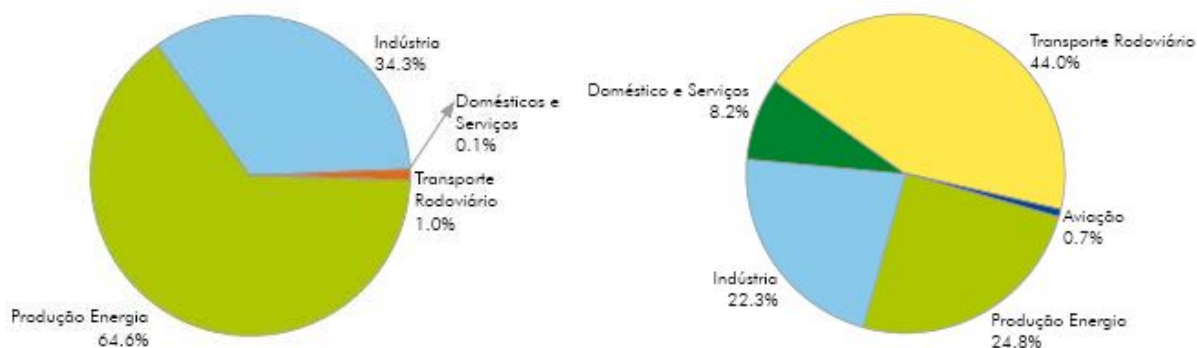
O facto de o Barreiro possuir forte implantação industrial faz com que este seja o único local da Região de Lisboa e Vale do Tejo (RLVT) onde, nos últimos anos, se verificaram situações de excedência aos valores limite legislados para o SO<sub>2</sub>, tendo em conta os resultados observados nas estações da RMQA. Esta situação é coerente com a distribuição das emissões de SO<sub>2</sub> na RLVT, já

que os valores mais elevados se verificam nos concelhos do Barreiro e de Setúbal. A contribuição de fontes industriais para as emissões de  $\text{NO}_2$ , embora de menor importância quando comparada com o tráfego rodoviário, também é observável no inventário de emissões da Região de Lisboa e Vale do Tejo, espacializado ao nível do concelho (Figura 2.3).



**Figura 2.3: Distribuição espacial das emissões de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  (ton/km²/ano) na região de Lisboa e Vale do Tejo (2000/2001) (Fonte: CCDD-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005))**

Os resultados do inventário de emissões indicam que na RLVT o  $\text{SO}_2$  resulta fundamentalmente da queima de combustíveis fósseis que contêm enxofre e de processos industriais tais como refinarias, petrolíferas, indústria do papel e indústria química, sendo as centrais termoelétricas as principais indústrias geradoras de emissões deste poluente; as grandes fontes de  $\text{NO}_x$  são as centrais termoelétricas, os transportes rodoviários e alguns processos de fabrico tais como a indústria química de produção de fertilizantes azotados (Figura 2.4).



**Figura 2.4: Emissões de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  na região de LVT, distribuídas por sector de actividade (Fonte: Inventar e CCDD-LVT, 2006)**

Na Tabela 2.3 apresentam-se para termo de comparação, as emissões anuais (em t/km²) de  $\text{NO}_x$  e

SO<sub>x</sub> registadas durante o ano de 2003 (APA, 2006).

**Tabela 2.3: Emissões anuais de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> para cada um dos concelhos abrangidos pela área de estudo (ano de 2003)**

| Concelho | Área (km <sup>2</sup> ) | SO <sub>x</sub> (t/km <sup>2</sup> ) | NO <sub>x</sub> (t/km <sup>2</sup> ) |
|----------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Barreiro | 32,0                    | 568,78                               | 72,69                                |
| Moita    | 54,6                    | 1,02                                 | 12,16                                |
| Seixal   | 95,7                    | 3,35                                 | 24,49                                |

A influência da indústria como origem de SO<sub>x</sub> é particularmente notória uma vez que as emissões deste poluente, no concelho do Barreiro, são duas ordens de grandeza superiores às dos concelhos limítrofes abrangidos pela área de estudo.

## 2.2 Diagnóstico da qualidade do ar

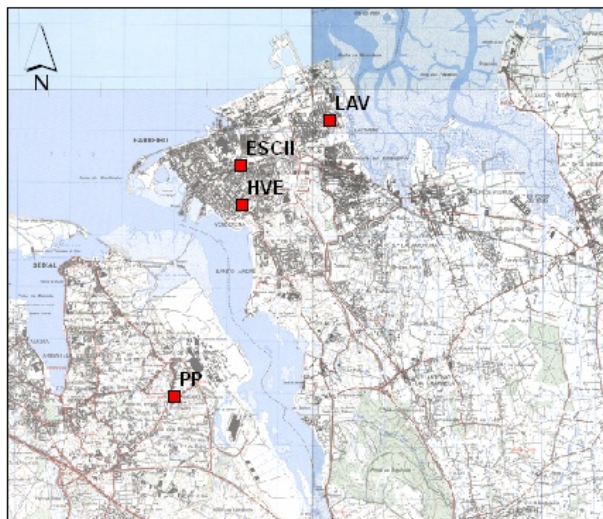
No concelho do Barreiro as concentrações de NO<sub>2</sub> e de SO<sub>2</sub> são continuamente medidas em três estações da Rede de Monitorização da Qualidade do Ar (RMQA) da Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo (CCDR-LVT). Nas estações da Escavadeira (ESCII) e do Lavradio (LAV) registam-se pontualmente situações de elevadas concentrações destes poluentes, associadas à actividade das unidades industriais aí instaladas. É importante realçar que a EQA do Hospital Velho (HVE), cujos dados foram apresentados neste trabalho, foi desactivada em 2007 e substituída pela EQA do Alto do Seixalinho, mantendo-se o mesmo tipo de ambiente e influência. No entanto, os pressupostos deste trabalho, bem como as conclusões apresentadas, mantêm-se igualmente válidas. Por outro lado a EQA da Câmara Municipal (CMU) foi desactivada durante o período de realização deste estudo, daí que não se tenha incluído esta estação na análise e diagnóstico da situação em termos de qualidade do ar. Manteve-se no entanto o correspondente pronto de amostragem e a respectiva identificação. Adicionalmente, a monitorização da qualidade do ar ambiente dentro da área de estudo é também efectuada no concelho do Seixal, na EQA de Paio Pires (PP). A localização das EQA presentes na área em estudo é apresentada na Figura 2.5.



**Legenda:**

■ Estações de Monitorização da Qualidade do Ar

0 1.415 2.830 5.660 Metros



**Figura 2.5: Localização das estações de qualidade do ar na área em estudo**



**Figura 2.6: Fotografias das EQA da área em estudo (de cima para baixo e da esquerda para a direita: Hospital Velho, Lavradio, Escavadeira e Paio Pires) (Fonte: [www.qualar.org](http://www.qualar.org))**

De acordo com o estipulado na Decisão 2001/752/EC, de 17 de Outubro de 2001, as estações de qualidade do ar devem ser classificadas em termos do tipo de área em que estão localizadas e quanto ao tipo de fontes de emissão que determinam os níveis de poluição do ar na estação, ou seja, há dois níveis principais de classificação de estações:

- Tipo de zona (em três classes possíveis: Urbana, Suburbana, Rural);



- Tipo de fontes de emissão dominantes (em três classes possíveis: Tráfego, Industrial, Fundo).

Os tipos de zona onde se localizam as estações, definem-se como:

- Urbanas – zona construída contínua;
- Suburbanas – zona em parte construída: implantação contínua de construções isoladas combinadas com zonas não urbanizadas (pequenos lagos, bosques, terrenos agrícolas);
- Rurais – todas as zonas que não preenchem os critérios definidos para as zonas urbanas/suburbanas.

Os tipos de estações, no que diz respeito às fontes de emissão dominantes e que determinam a qualidade do ar medida na estação, são:

- Tráfego – estações cuja localização leva a que o seu nível de poluição seja influenciado principalmente pelas emissões do tráfego rodoviário de uma rua/estrada situada na proximidade;
- Industrial – estações cuja localização leva a que o seu nível de poluição seja influenciado principalmente por fontes industriais isoladas ou áreas industriais situadas na proximidade;
- Fundo – estações cujo nível de poluição não é influenciado pelo tráfego automóvel nem pela indústria.

As EQA da Escavadeira e do Lavradio são classificadas como urbanas industriais, a EQA do Hospital Velho como urbana de tráfego e a EQA de Paio Pires é classificada como sendo suburbana de fundo.

No caso dos poluentes em estudo ( $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ ), o tratamento estatístico do histórico de dados para o período 2002-2006 (últimos cinco anos com dados disponíveis) indica a existência de situações de excedência ao VL ou ao VL adicionado da respectiva margem de tolerância ( $\text{VL}+\text{MT}$ ) legislados pelo que se apresentam na Tabela 2.4 os resultados da análise efectuada (no Anexo VI encontram-se as fichas detalhadas, por estação, de qualidade do ar relativamente a cada um destes poluentes).

**Tabela 2.4: Resumo das situações de excedência ocorridas na área em estudo, nos últimos 5 anos**

| Tipo<br>estação | Nome estação | Ano  | NO <sub>2</sub> |         | SO <sub>2</sub> |        |
|-----------------|--------------|------|-----------------|---------|-----------------|--------|
|                 |              |      | Anual           | Horário | Horário         | Diário |
| Industrial      | Lavradio     | 2002 |                 |         | [VL; VL+MT]     | > VL   |
|                 |              | 2003 |                 |         | >VL+ MT         | >VL    |
|                 |              | 2005 |                 |         |                 | > VL   |

**Legenda:** VL – Valor limite; VL+MT – Valor limite acrescido de margem de tolerância; dados a cinzento e itálico – estações com eficiência <85%; código de cores -  excedência entre o VL e o VL+MT;  excedência ao VL+MT

No que diz respeito ao NO<sub>2</sub> verifica-se que as emissões deste poluente não têm tido impacte na qualidade do ar, uma vez que os valores presentes na legislação têm vindo a ser cumpridos nos últimos cinco anos. Não se registaram quaisquer ultrapassagens aos VL legislados, bem como as respectivas margens de tolerância.

No que diz respeito ao SO<sub>2</sub> verifica-se que na estação do Lavradio ocorreu ultrapassagem do VL horário em 2002 e em 2003 foi ultrapassado o VL+MT, no entanto, neste ano a eficiência da estação foi inferior a 85%. Se a EQA tivesse cumprido o critério de eficiência, seria de esperar um número ainda maior de ultrapassagens ao VL + MT. O VL diário foi ultrapassado nesta EQA nos anos de 2002, 2003 e 2005.

Relativamente à avaliação destes poluentes em termos de representatividade temporal, a análise dos dados das EQA da Aglomeração AML Sul (as EQA mencionadas anteriormente mais a EQA de fundo urbano do Laranjeiro) relativas ao ano de 2006 foi efectuada recorrendo a uma matriz de correlações tendo como base as concentrações médias horárias registadas nas EQA ao longo do ano. A Figura 2.7 sumariza os coeficientes de correlação obtidos pela comparação das concentrações horárias de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> registadas nas diversas EQA da AML Sul. Estes coeficientes podem variar entre -1 e 1, sendo que séries de dados independentes têm um coeficiente de correlação próximo de 0.

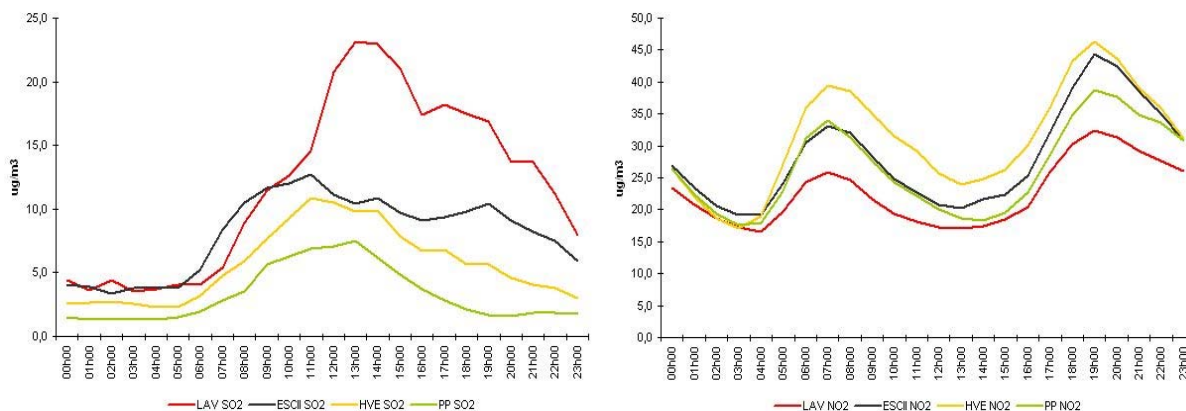
| SO <sub>2</sub> | ESCII | HVE  | LAV  | PP | NO <sub>2</sub> | ESCII | HVE  | LAV  | PP |
|-----------------|-------|------|------|----|-----------------|-------|------|------|----|
| ESCII           | 1     |      |      |    | ESCII           | 1     |      |      |    |
| HVE             | 0,44  | 1    |      |    | HVE             | 0,76  | 1    |      |    |
| LAV             | 0,19  | 0,04 | 1    |    | LAV             | 0,76  | 0,67 | 1    |    |
| PP              | 0,25  | 0,57 | 0,03 | 1  | PP              | 0,73  | 0,71 | 0,70 | 1  |

**Figura 2.7: Matrizes de correlação para as concentrações horárias de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, para as EQA da AML Sul**

Da análise da Figura observa-se que as diversas EQA apresentam uma boa correlação temporal ao nível do NO<sub>2</sub> (coeficientes de correlação de 65% ou mais), enquanto que para o SO<sub>2</sub> as estações de

monitorização se encontram pouco correlacionadas entre si. Este facto é particularmente evidente no caso da EQA do Lavradio, cujos níveis de  $\text{SO}_2$  medidos aparentam ser razoavelmente independentes dos valores medidos nas restantes EQA. Os resultados obtidos indicam que a variação dos níveis deste poluente nas diversas EQA se deve a factores locais (com pouca expressão ao nível da aglomeração), como por exemplo as emissões de uma chaminé ou a direcção dos ventos predominantes.

Os perfis horários das várias EQA permitem confirmar as diferentes origens destes poluentes no que diz respeito às suas fontes emissoras (Figura 2.8). O dióxido de azoto tem um comportamento marcado pelo tráfego rodoviário, que se demonstra pela existência de dois picos que correspondem às horas de ponta da manhã e do final da tarde. Este perfil horário de concentrações de  $\text{NO}_2$  é bastante semelhante nas diversas EQA da área em estudo. O perfil horário de concentrações de  $\text{SO}_2$  não é tão uniforme, sendo que nas EQA da Escavadeira, do Hospital Velho e de Paio Pires os perfis apresentam alguma semelhança (os níveis de  $\text{SO}_2$  começam a aumentar por volta das 6h da manhã, atingindo o pico cerca das 11h, a partir das quais as concentrações iniciam a sua tendência de descida). Na EQA de Paio Pires o pico de concentrações ocorre um pouco mais tarde, por volta das 13h (reflexo da sua maior distância às principais fontes emissoras, já que estas se localizam no Barreiro). No Lavradio o perfil de concentrações diverge das restantes EQA do Barreiro: verifica-se a ocorrência de um pico de concentrações mais elevado (atingindo cerca de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), que se dá por volta das 12h. Este pico de concentrações a meio do dia estará certamente relacionado com a maior instabilidade atmosférica durante este período do dia.

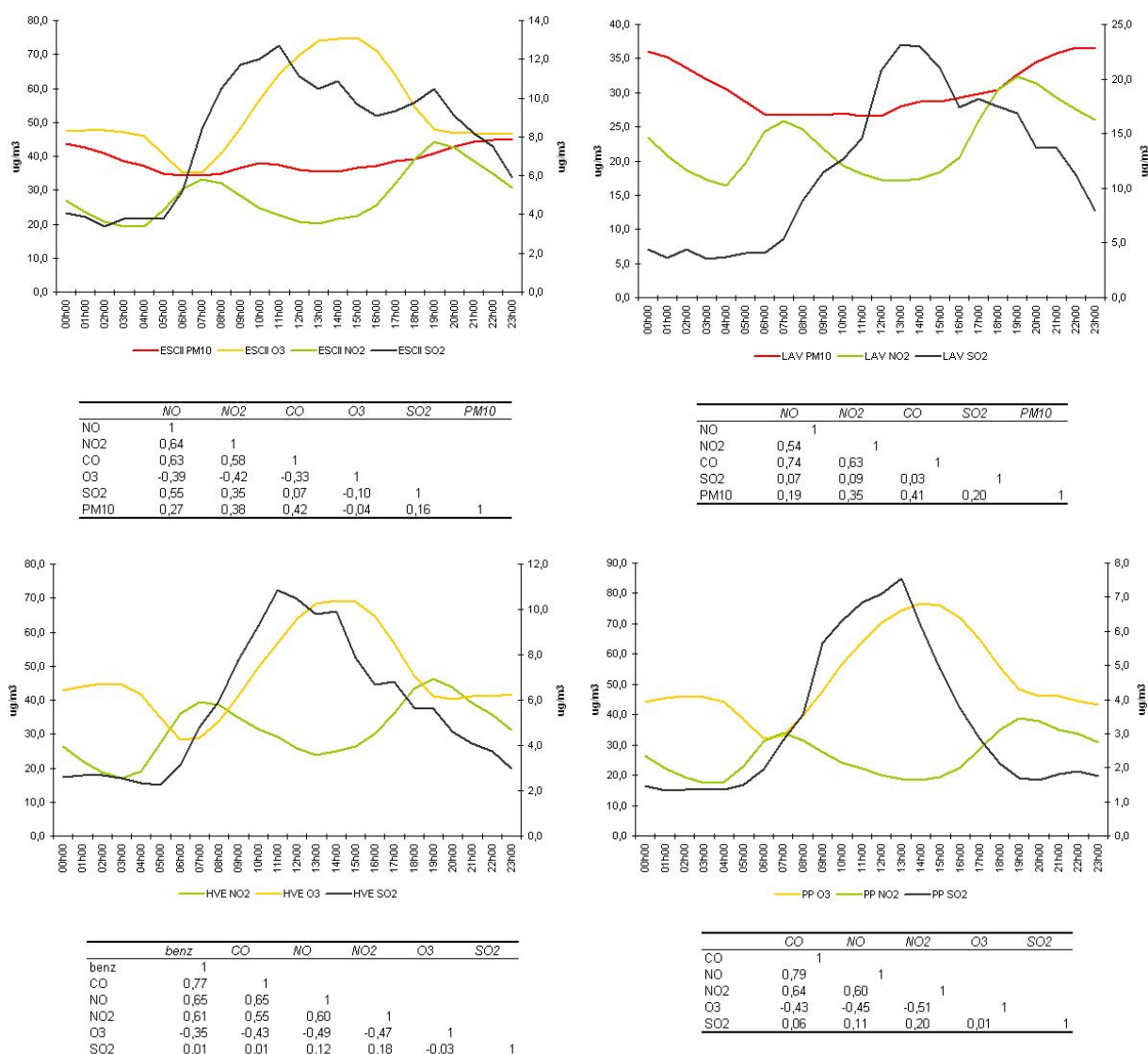


**Figura 2.8: Perfis horários das concentrações de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  registados nas EQA da área em estudo**

Comparando os perfis horários destes dois poluentes com os perfis de outros poluentes complementares como o ozono e as partículas, observa-se que o  $\text{NO}_2$ , tal como seria de esperar, apresenta um perfil inverso ao do  $\text{O}_3$ , resultante dos processos de consumo e regeneração de  $\text{NO}_2$  que ocorrem durante a formação das moléculas de ozono. É de salientar as elevadas concentrações de  $\text{PM}_{10}$  registadas ao fim do dia nas estações industriais do Lavradio e da Escavadeira (embora

neste caso em menor grau), resultando eventualmente de actividades industriais que decorrem durante este período. Este poluente apresenta uma baixa correlação temporal com o SO<sub>2</sub>. Pode concluir-se portanto que as partículas têm uma origem distinta da dos poluentes gasosos como o dióxido de enxofre, dado que o seu perfil de concentrações é claramente distinto.

O dióxido de enxofre apresenta baixas correlações com os restantes poluentes. A excepção é a estação do Lavradio onde se verifica a existência de correlações com alguma significância entre os níveis horários de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, uma vez que quando ocorre nesta EQA um pico de concentrações de SO<sub>2</sub> ocorre também por vezes o aumento dos níveis de NO<sub>x</sub>. Poluentes com origem maioritária no tráfego rodoviário (tal como o benzeno, CO, NO<sub>x</sub>) apresentam naturalmente uma boa correlação entre si, enquanto que o ozono apresenta correlações negativas com todos os restantes poluentes, mesmo aqueles que não são considerados como precursores, tais como as PM<sub>10</sub> e o SO<sub>2</sub>.



**Figura 2.9: Comparação entre os perfis horários de concentrações de diversos poluentes medidos nas EQA da área em estudo**

## 2.3 Medição por difusão passiva

Para a realização das campanhas de monitorização da qualidade do ar recorreu-se à utilização de tubos de difusão molecular passiva *Radiello*<sup>®</sup>. Foram seguidos os procedimentos para verificação dos aspectos de garantia e controlo de qualidade (realização de ensaios brancos, exercícios de cálculo da precisão, exactidão e incerteza do método de difusão passiva).

Os tubos de difusão foram analisados no Laboratório de Referência da Agência Portuguesa do Ambiente (APA).

### 2.3.1 Selecção dos locais de amostragem

O esquema de amostragem elaborado teve como preocupação a avaliação das concentrações de NO<sub>2</sub> e de SO<sub>2</sub>, não apenas em todo o concelho do Barreiro, mas também em algumas freguesias dos concelhos limítrofes (Seixal e Moita), potencialmente afectadas pelas emissões da zona industrial do Barreiro. Esta decisão justifica-se pelo facto de os poluentes emitidos pelas unidades industriais poderem ser transportados a alguma distância das fontes emissoras devido à altura das suas chaminés, o que conduz a que muitas vezes, os maiores níveis de um poluente não se verifiquem junto à fonte, mas sim a alguns quilómetros de distância.

Tendo em atenção os objectivos do estudo para a selecção dos locais de amostragem foi definida uma grelha sistemática englobando 41 pontos, distribuídos da seguinte forma:

- Uma área próxima das EQA do concelho do Barreiro, na qual as quadrículas apresentam 500 m de lado (área de cada quadrícula de 0,25 km<sup>2</sup>);
- Uma área mais afastada destas estações, em que as quadrículas são maiores (2 km de lado e, portanto, uma área de 4 km<sup>2</sup> por quadrícula).

Para que os resultados obtidos fossem o mais representativos possível de uma área relativamente extensa e não da vizinhança imediata das fontes de emissão, houve a preocupação de respeitar os seguintes critérios de localização:

- Colocação dos tubos num suporte (candeeiro, poste de energia eléctrica ou rede telefónica) a uma altura entre 2 e 4 metros de modo a reduzir as acções de vandalismo;
- Para valores limite referidos a períodos longos (como no caso do valor limite de base anual para o NO<sub>2</sub>) que se destinem à protecção da saúde humana, foram seleccionados locais de medição onde seja de esperar encontrar população exposta por períodos de duração superior à do período de referência dos valores limite (como, por exemplo, na proximidade

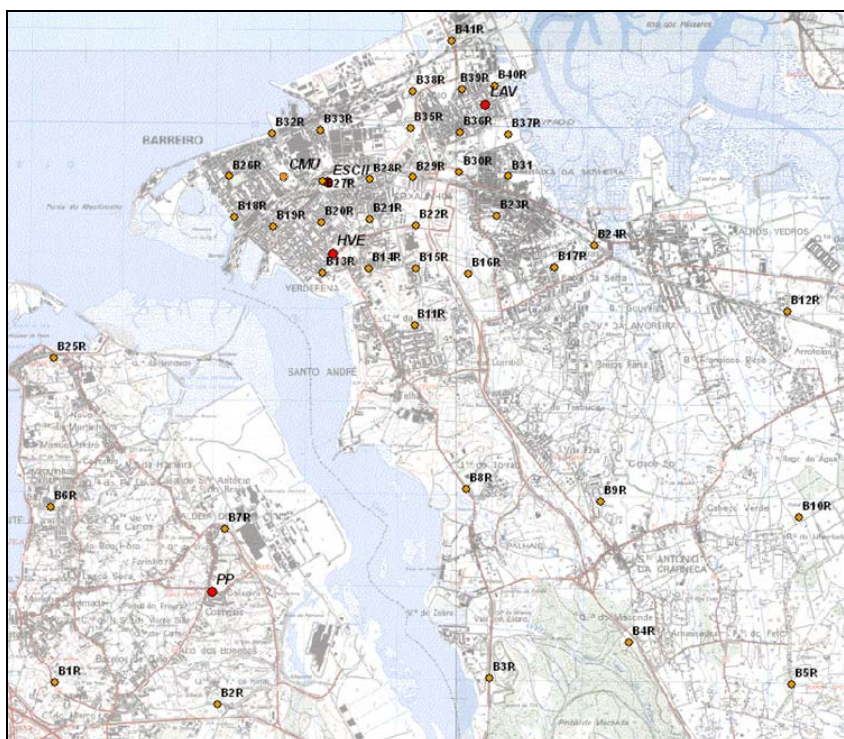


de áreas residenciais, escolas, hospitais, etc.);

A selecção final dos locais de amostragem foi ainda condicionada pelos seguintes aspectos: disponibilidade de um local para a colocação do abrigo (uma árvore, um poste de iluminação ou de telefone) o mais próximo possível do previsto na grelha de amostragem e a ausência de obstáculos próximos (como muros e varandas) que condicionassem o processo de amostragem de gases.

Apesar de se pretender avaliar a poluição de fundo na área em estudo, foram seleccionados locais de amostragem tendo como objectivo caracterizar a influência da actividade industrial e o impacto do tráfego automóvel. No entanto no sentido de evitar a saturação dos tubos em locais de elevadas concentrações de NO<sub>2</sub> a sua colocação foi feita em locais representativos da área em estudo, não estando os mesmos sujeitos à influência directa do tráfego automóvel (pelo menos a 50 metros de vias de tráfego com mais de 2000 veículos/dia e o mais afastados possível de outras fontes, como por exemplo, estações de serviço ou cruzamentos com semáforo).

A localização final exacta dos pontos de amostragem apresenta-se na Figura 2.10. A letra “R” associada a cada um dos pontos de amostragem refere-se ao facto desta ter sido a localização “real”, que por vezes foi um pouco afastada do local inicialmente previsto devido às condicionantes acima mencionadas.



**Figura 2.10: Grelha de amostragem adoptada – 40 pontos - grelha próxima 500x500m junto às estações de monitorização da qualidade do ar do Barreiro e grelha alargada 2x2km nos restantes locais**

Nos Anexos I e II apresenta-se o registo com informação acerca de cada um dos locais de amostragem, incluindo as coordenadas geográficas e as horas de colocação e recolha dos tubos de difusão.

Os pontos de amostragem foram alvo de uma classificação de acordo com os critérios definidos na Decisão do Conselho 97/101/CE, de 27 de Janeiro de 1997, tendo em conta os três níveis de classificação (Tabela 2.5):

**Tabela 2.5: Classificação de pontos de amostragem de acordo com os critérios definidos na Decisão 97/101/CE, de 27 de Janeiro de 1997**

| Tipo de zona | Tipo de Influência | Ambiente envolvente |
|--------------|--------------------|---------------------|
|              |                    | Natural             |
| Urbana       | Tráfego            | Agrícola            |
| Suburbana    | Industrial         | Residencial         |
| Rural        | Fundo              | Comercial           |
|              |                    | Industrial          |
|              |                    | Tráfego             |

Deste último conjunto os locais de fundo são representativos de uma maior área e, normalmente, de mais população exposta, na medida em que os outros tipos de local representam áreas mais confinadas (junto a estradas importantes ou áreas industriais).

Para distinguir cada tipo de zona foi utilizado o procedimento apresentado no relatório técnico “Metodologia para a validação da classificação de estações de monitorização da qualidade do ar” (DCEA-FCT/UNL e Instituto do Ambiente, 2005):

- Localização geográfica dos pontos de amostragem num mapa;
- Definição de uma área com um raio de 1km (nos pontos da grelha alargada) ou 500m (nos pontos da grelha próxima);
- Selecção das subsecções estatísticas que estão incluídas, ou têm uma parte significativa da sua área incluída, na área envolvente (com raio de 1km ou 500m) em redor de cada ponto de amostragem;
- Cálculo da densidade populacional ponderada de cada área envolvente a cada um dos pontos de amostragem.

As densidades seleccionadas para caracterizar os diversos tipos de zona foram:

- Zona Rural  $\leq 500$  hab./km<sup>2</sup>
- Zona Suburbana 500-2000 hab./km<sup>2</sup>
- Zona Urbana  $\geq 2000$  hab./km<sup>2</sup>

A classificação final de cada ponto de amostragem apresenta-se na Tabela seguinte.



**Tabela 2.6: Classificação dos diversos locais de amostragem**

| Local de amostragem | Tipo de zona | Tipo de influência | Ambiente envolvente    |
|---------------------|--------------|--------------------|------------------------|
| B1                  | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B10                 | Rural        | Fundo              | Natural                |
| B11                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B12                 | Suburbana    | Fundo              | Residencial            |
| B13                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B14                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B15                 | Urbana       | Tráfego            | Residencial/Tráfego    |
| B16                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B17                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B18                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B19                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B2                  | Suburbana    | Fundo              | Residencial            |
| B20                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B21                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B22                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B23                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B24                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B25                 | Suburbana    | Fundo              | Residencial            |
| B26                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B27                 | Urbana       | Fundo              | Residencial/Industrial |
| B28                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B29                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B3                  | Rural        | Tráfego            | Tráfego                |
| B30                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B31                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B32                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B33                 | Suburbana    | Fundo              | Residencial/Industrial |
| B35                 | Suburbana    | Fundo              | Industrial             |
| B36                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B37                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B38                 | Suburbana    | Fundo              | Industrial             |
| B39                 | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B4                  | Rural        | Fundo              | Natural                |
| B40                 | Urbana       | Fundo              | Residencial/Industrial |
| B41                 | Suburbana    | Industrial         | Industrial             |
| B5                  | Rural        | Fundo              | Natural/Agrícola       |
| B6                  | Urbana       | Fundo              | Residencial            |
| B7                  | Suburbana    | Fundo              | Industrial             |
| B8                  | Suburbana    | Fundo              | Comercial/Tráfego      |
| B9                  | Urbana       | Fundo              | Residencial            |

Infelizmente, alguns dos tubos utilizados nas campanhas foram danificados, devido a actos de vandalismo e outras causas desconhecidas. Na primeira semana de avaliação de Inverno, perderam-se os tubos correspondentes aos pontos B1, B29 e B33, enquanto na segunda semana de avaliação de Inverno foi danificado o ponto B14. Nas duas semanas de avaliação realizadas durante o Verão, não se verificou a ocorrência de nenhum tubo danificado ou desaparecido.

### 2.3.2 Período de Medição

As campanhas de avaliação tiveram a duração de quatro semanas e foram desenvolvidas em dois períodos meteorológicos distintos. As duas campanhas de Inverno decorreram entre os dias 23 de Fevereiro e 9 de Março de 2006, enquanto que as duas campanhas de Verão decorreram de 12 a 26 de Julho de 2006. Cada campanha de avaliação teve a duração de 7 dias.

A justificação para o facto de se ter recorrido a dois períodos consistiu no facto de durante os meses mais frios (Inverno) a reduzida altura da camada de mistura tende a causar uma acumulação de poluentes nas camadas mais baixas da atmosfera. Por outro lado, durante o Verão existe uma maior intensidade dos ventos, sobretudo do quadrante Norte, o que propicia a ocorrência de níveis mais baixos de poluentes gasosos junto às fontes emissoras. Deste modo, as condições meteorológicas são factores essenciais a ter em conta na análise dos resultados obtidos pois não só influenciam directamente os fenómenos de dispersão e transferência dos poluentes atmosféricos, como também condicionam as reacções fotoquímicas dos poluentes. Por exemplo a direcção dos ventos tem uma forte influência na propagação e distribuição espacial dos poluentes; a precipitação tem um efeito de lavagem da atmosfera uma vez que poluentes como o  $\text{NO}_2$  são solúveis em água e a radiação solar tem forte influência nas reacções de formação de poluentes como o ozono.

Durante a realização das campanhas analisaram-se dados meteorológicos fornecidos pelo Instituto de Meteorologia, para o período em análise. Estes dados permitiram complementar e auxiliar a interpretação das concentrações medidas. Os parâmetros meteorológicos analisados foram os seguintes: Precipitação, Direcção e velocidade do vento, Temperatura e Humidade relativa.

Após terem sido recolhidas as amostras dos poluentes, os tubos de amostragem utilizados foram enviados para análise, efectuada no laboratório de Referência da Agência Portuguesa do Ambiente.

### 2.3.3 Garantia e Controlo de Qualidade do método utilizado

Para efeitos de controlo de qualidade dos resultados foram expostos, em cada uma das campanhas, amostradores em triplicado junto às EQA de Paio Pires e Escavadeira, de forma a quantificar o nível de incerteza associada a este método de avaliação (entende-se por incerteza a medida quantitativa do desvio mais provável do valor medido em relação ao “valor real”, medido pelo método de

referência). Por outro lado, a colocação dos triplicados permite também avaliar a exactidão das medições, ou seja a variabilidade dos valores resultantes de medições no mesmo local. A exactidão é avaliada tendo em conta o coeficiente de variação (CV) dos resultados dos triplicados, considerando-se que as medições apresentam pouca precisão quando o CV é superior a 20% (AEA, 2006).

Foram utilizados como elemento de comparação os dados medidos nas EQA da CCDD-LVT indicadas na Tabela 2.7. O recurso aos dados das EQA permite avaliar a possível subestimação ou sobrestimação das concentrações obtidas para os vários poluentes. Os equipamentos dessas estações, efectuam medições em contínuo, através do método de referência indicado nos diplomas legais relativos aos vários poluentes atmosféricos.

**Tabela 2.7: Estações de monitorização da qualidade do ar utilizadas para comparação**

| Concelho | Estação        | Tipo                 |
|----------|----------------|----------------------|
| Barreiro | Escavadeira    | Urbana/Industrial    |
| Barreiro | Lavradio       | Suburbana/Industrial |
| Barreiro | Hospital Velho | Urbana/Tráfego       |
| Seixal   | Paio Pires     | Urbana/Fundo         |

Para estabelecer a relação entre as concentrações obtidas através de difusão passiva e através do método de referência efectuou-se uma regressão linear simples, com base nos resultados obtidos por difusão passiva nos pontos colocados nas estações de monitorização de qualidade do ar e aplicados a todos os restantes pontos de amostragem.

### 2.3.4 Utilização de brancos

Foram efectuados brancos das medições (tubos não expostos). A utilização de brancos é aconselhável de modo a quantificar qualquer tipo de contaminação dos tubos de difusão durante o transporte e armazenamento destes, e também possíveis deficiências na preparação das amostras no laboratório. Segundo o fabricante dos tubos de difusão é aconselhável que, por cada lote de tubos de NO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> utilizados, sejam retirados 2 tubos para brancos.

Na campanha realizada, os brancos utilizados para este efeito foram de dois tipos: brancos de transporte (tubos não expostos que acompanharam todo o percurso da campanha de amostragem) e brancos que não saíram do local de armazenamento. Os brancos de transporte, durante o período de exposição, foram armazenados no frigorífico. Estes dão a indicação da possível contaminação durante o transporte dos tubos desde que são armazenados até à sua colocação no local de amostragem. De igual modo, os valores obtidos nos brancos armazenados são indicadores de uma

eventual contaminação durante o armazenamento ou erros de fabrico. Ambos os valores são subtraídos pela entidade que efectua as análises, a todos os resultados obtidos.

### 2.3.5 Erros no manuseamento, vandalismo e desaparecimento de material

Em campanhas de amostragem há sempre o risco de se introduzirem erros decorrentes do manuseamento do material de amostragem. Acresce ainda o facto de que, numa campanha de alguma dimensão como esta há sempre a possibilidade da ocorrência de incidentes (amostragem em zonas muito movimentadas, ocorrência de incêndios, ou de condições meteorológicas extremas) ou mesmo o furto/desaparecimento do material de amostragem.

Todos os incidentes que foram detectados no decorrer das campanhas foram devidamente registados (desde o desaparecimento de alguns tubos por roubo ou por terem caído dos abrigos por deficiência do material, até a problemas de manuseamento do material como o manuseamento de *cartridges* sem luvas) e os tubos foram de igual forma enviados para análise de modo a posteriormente poder averiguar-se a possível influência nos resultados obtidos.

Segundo os critérios de QA/QC, definidos para este tipo de campanhas, a percentagem de erros de manuseamento do equipamento ou perdas deste não deverá ser superior a 10% para garantir uma quantidade mínima de dados.

## 2.4 Avaliação da representatividade das estações

O conceito de representatividade tem vindo a ganhar alguma importância a nível europeu mas não há um método harmonizado para estimar o cálculo da área de representatividade de estações. No âmbito dos trabalhos desenvolvidos durante este estudo, foram efectuadas análises estatísticas e geostatísticas aos dados obtidos pelos amostradores passivos, de forma a poder-se efectuar uma aproximação ao cálculo da área de representatividade de estações de monitorização.

Os resultados das medições efectuadas com difusores passivos são geralmente aceites como um método razoavelmente exacto para determinar os níveis de qualidade do ar. No entanto, as medições (e para além dos erros de amostragem e análise) estão limitadas na sua representatividade no espaço e no tempo, facto que pode introduzir incerteza.

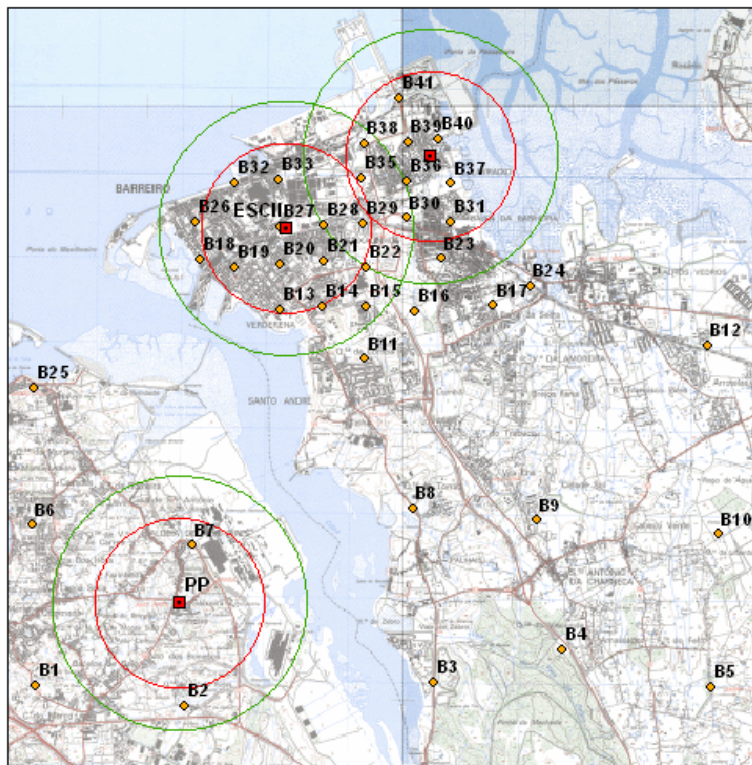
As médias dos resultados dos pontos de amostragem triplicados, colocados nas estações de monitorização, foram comparadas com os resultados obtidos nos pontos em redor de cada estação. A área de representatividade da estação, e de acordo com os critérios EUROAIRNET (Larssen *et al.*, 1999), é dada pela área até onde os resultados dos tubos de difusão na envolvente da estação não

variam em mais de 20%.

Os locais de amostragem podem não ser representativos, ou seja, a qualidade do ar no ambiente imediato pode diferir substancialmente da qualidade do ar no local de amostragem (representatividade espacial) ou as concentrações podem variar consideravelmente no tempo uma vez que as medições têm uma cobertura temporal limitada (representatividade temporal).

De acordo com os critérios EUROAIRNET a área de representatividade é definida como a área na qual a concentração de um poluente não difere da medida na estação de monitorização em mais de 20%. Quer os critérios EUROAIRNET quer as directivas de qualidade do ar indicam uma estimativa da área de representatividade para estações de fundo da ordem dos 3-6 km<sup>2</sup>, de forma a permitir uma comparação harmonizada entre estações. Estações de tráfego são tipicamente estações *hotspot* em áreas com variações de concentrações muito abruptas devido ao efeito de proximidade à fonte de emissão. Assim o conceito de representatividade não se aplica nessas situações, aplicar-se-á sim apenas a estações de fundo. No âmbito deste trabalho optou-se por abrir uma excepção relativamente às EQAs de influência industrial presentes no Concelho do Barreiro.

As médias dos resultados dos pontos de amostragem triplicados, colocados nas estações de monitorização, foram comparadas com as concentrações obtidas em redor de cada estação, enquadrados numa área circular de 1 e 1,5 km de raio ou seja, correspondendo a áreas de 3-7 km<sup>2</sup> (ver Figura 2.11). Verificou-se se dentro das referidas áreas a variação de concentrações era ou não inferior a 20%, de forma a averiguar até onde se estende a área de representatividade das estações. Foram avaliados os níveis médios registados nas quatro semanas de medição.



**Figura 2.11: Áreas de representatividade avaliadas tendo em conta um raio em redor das EQA's de 1 km (a vermelho) e 1,5 km (a verde)**

Deve ter-se em conta que as estações de fundo se pretendem representativas não só da área em redor, mas também de outros locais com tipologia semelhante situados dentro das zonas e aglomerações. Daí que se tenha avaliado a representatividade das EQA para as áreas em redor e também para todos os locais de amostragem.

### 3 Resultados e Discussão

De seguida apresentam-se os principais resultados obtidos no âmbito da realização deste trabalho, bem como a sua interpretação e discussão.

#### 3.1 Método por difusão passiva

De seguida apresentam-se algumas estatísticas dos resultados das medições efectuadas. De notar que sempre que os resultados das medições foram demasiado baixos para serem detectados pelo método analítico, optou-se por se assumir que a concentração medida corresponde a metade do limite de quantificação (LQ) do aparelho de análise em laboratório - 0,26 ppb.

Os resultados completos das campanhas de avaliação por difusão passiva apresentam-se no Anexo III. Na Tabela 3.1 apresentam-se algumas estatísticas descritivas das campanhas efectuadas.

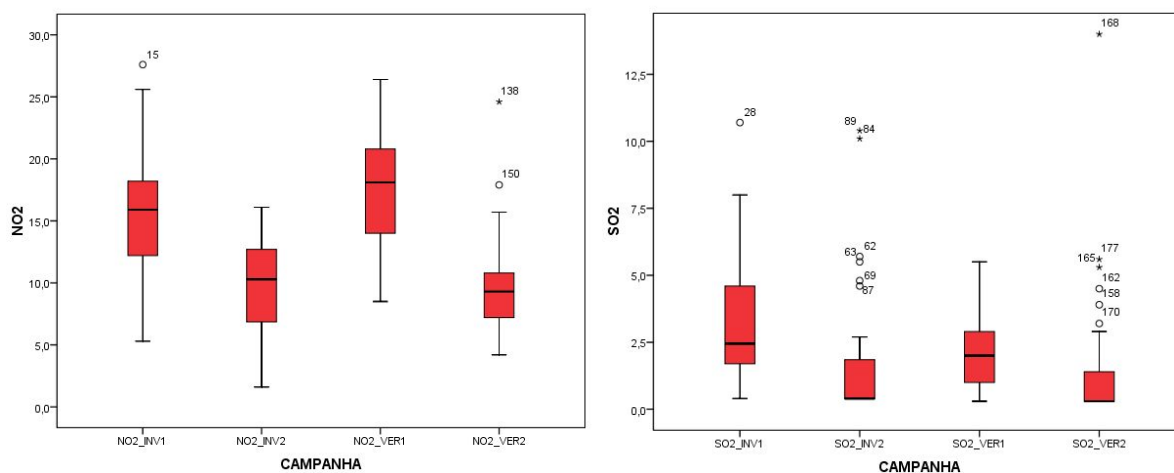
**Tabela 3.1: Parâmetros estatísticos das campanhas de avaliação com tubos difusores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>**

|                | Inverno                              |          |                                      |          | Verão                                |          |                                      |          |
|----------------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
|                | NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          | SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          | NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          | SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          |
|                | Semana 1                             | Semana 2 | Semana 1                             | Semana 2 | Semana 1                             | Semana 2 | Semana 1                             | Semana 2 |
| Média          | 15,7                                 | 9,7      | 3,2                                  | 1,6      | 17,5                                 | 9,7      | 2,1                                  | 1,5      |
| Máximo         | 27,6                                 | 16,1     | 10,7                                 | 10,4     | 26,4                                 | 24,6     | 5,5                                  | 14,0     |
| Mínimo         | 5,3                                  | 1,6      | 0,4                                  | 0,4      | 8,5                                  | 4,2      | 0,3                                  | 0,3      |
| Desvio Padrão  | 4,8                                  | 4,0      | 2,5                                  | 2,4      | 4,6                                  | 3,8      | 1,3                                  | 2,4      |
| Pontos válidos | 45                                   | 47       | 46                                   | 47       | 49                                   | 48       | 49                                   | 49       |

No que diz respeito ao NO<sub>2</sub> verifica-se que os valores medidos nas segundas semanas de Inverno e Verão foram inferiores aos medidos durante as primeiras semanas destes períodos. As concentrações médias registadas pelo método de difusão passiva foram semelhantes em ambos os períodos meteorológicos. Relativamente ao SO<sub>2</sub> verifica-se que não existiu uma variação significativa das concentrações em função da época do ano, apesar de em termos médios os níveis mais elevados deste poluente se terem verificado nas primeiras semanas de Inverno e Verão, tal como para o NO<sub>2</sub>. Em termos médios, os valores medidos foram baixos, com excepção de algumas situações pontuais que serão analisadas nos capítulos seguintes.



Na Figura 3.1 apresentam-se os gráficos de caixas com os dados relativos às campanhas de medição. Este tipo de representação mostra-nos os valores médios e os quartis superior e inferior, bem como o intervalo dos dados. Para além de permitir uma comparação directa entre campanhas e avaliar o tipo de distribuição de uma variável, também nos permitem identificar valores considerados como sendo *outliers* ou valores extremos. O limite inferior de cada “caixa” indica o percentil 25 e o limite superior indica o percentil 75, ou seja 50% dos casos têm valores dentro da “caixa”. A mediana (indicada pelo percentil 50) é representada pela linha horizontal dentro da “caixa”. O comprimento de cada “caixa” representa a gama de intervalos entre quartis. As barras de erro acima e abaixo representam normalmente os percentis 90 e 10, respectivamente. Os *outliers* são indicados por círculos fechados e são definidos os valores que se situam mais de 1,5 “caixas” acima do percentil 75, ao passo que os valores extremos, definidos como os valores que se situam mais de 3 “caixas” acima do percentil 75, são representados por estrelas.



**Figura 3.1: Gráficos *Boxplot* para as diversas semanas de medição de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>**

Da análise da Figura pode observar-se que a variação das concentrações de NO<sub>2</sub> registadas em cada uma das campanhas segue uma distribuição normal (ou aproximada a esta), com apenas 3 valores considerados como *outliers* (no ponto B15 na primeira semana de Inverno e na segunda semana de Verão) ou extremos (no ponto B3 na segunda semana de Verão). Este facto é expectável tendo em conta o ambiente envolvente destes dois locais de amostragem, com uma maior influência do tráfego rodoviário.

No caso do SO<sub>2</sub> as concentrações registadas seguiram distribuições diferentes consoante o período de medição: durante as primeiras semanas de medição de Inverno e Verão os níveis medidos foram superiores e a distribuição de concentrações seguiu um padrão próximo da normal; nas restantes semanas de medição a distribuição de concentrações seguiu um perfil log-normal, que é considerado por Hadley e Toumi (2003) como sendo a distribuição que melhor se ajusta em zonas pouco poluídas. Neste caso, observa-se simultaneamente a ocorrência um grande número de pontos com



concentrações muito baixas e de alguns pontos com concentrações bastante mais elevadas (junto às fontes), que acabam por ser classificados como *outliers* ou valores extremos (na primeira semana de Inverno foi identificado como *outlier* o ponto B28. Na segunda semana de Inverno identificaram-se 4 *outliers* (nos pontos B17, B18, B24 e na EQA da Escavadeira) e como valores extremos os pontos B40 e a EQA do Lavradio. Na segunda semana de Verão, os pontos B23, B27 e B36 foram identificados como *outliers* e os pontos B30, B33 e a EQA da Escavadeira foram considerados como sendo valores extremos.

### 3.2 Meteorologia

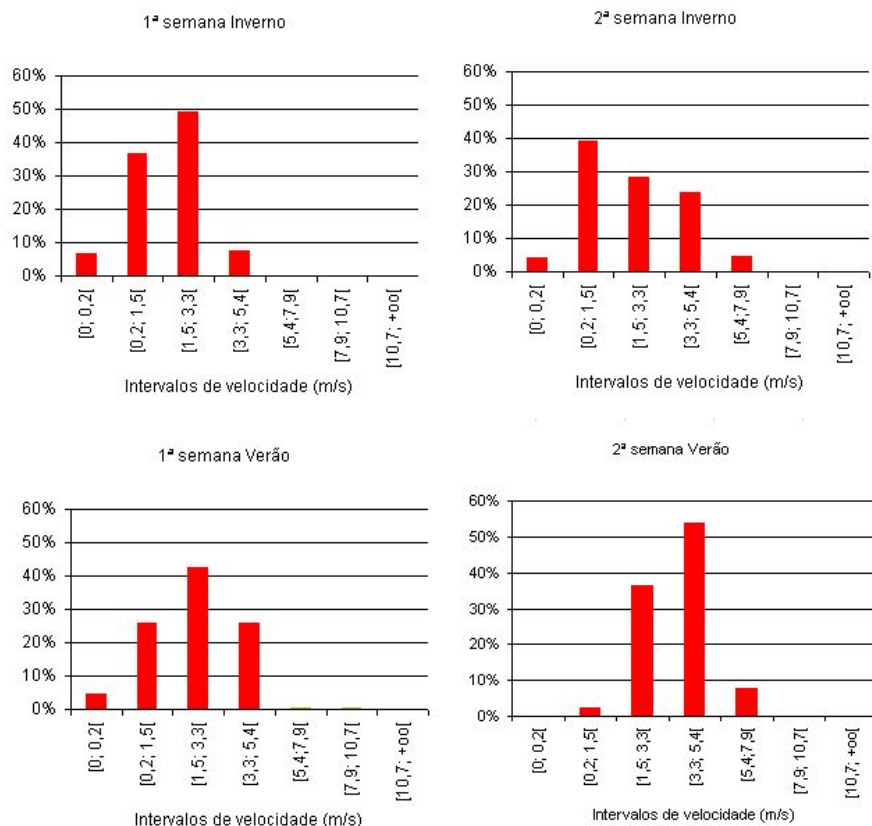
As condições meteorológicas registadas durante as campanhas de medição estiveram dentro dos intervalos de segurança para a temperatura e a humidade relativa, não tendo por isso afectado significativamente as concentrações medidas. Não se verificou a ocorrência de precipitação em nenhum dos períodos de medição, não ocorrendo portanto processos de deposição húmida dos poluentes, nem o efeito de “lavagem” da atmosfera que propiciaria a existência e baixas concentrações.

**Tabela 3.2: Parâmetros meteorológicos registados durante as campanhas**

|                | Temperatura<br>do ar (°C) | Humidade<br>Relativa (%) | Velocidade do<br>vento (m/s) | Precipitação<br>(mm) |
|----------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------|
| <b>Inverno</b> |                           |                          |                              |                      |
| Média          | 11,7                      | 74,0                     | 3,3                          | 0,0                  |
| Máximo         | 17,0                      | 100,0                    | 8,3                          | 0,0                  |
| Mínimo         | 5,7                       | 29,0                     | 0,0                          | 0,0                  |
| Desvio Padrão  | 2,6                       | 17,7                     | 1,7                          | 0,0                  |
| <b>Verão</b>   |                           |                          |                              |                      |
| Média          | 25,0                      | 59,8                     | 2,9                          | 0,0                  |
| Máximo         | 35,3                      | 100,0                    | 7,3                          | 0,0                  |
| Mínimo         | 19,1                      | 18,0                     | 0,0                          | 0,0                  |
| Desvio Padrão  | 3,9                       | 21,7                     | 1,5                          | 0,0                  |

A intensidade do vento é um dos factores que explica as diferenças de concentrações registadas entre as primeiras semanas de medição de Verão e Inverno e as segundas semanas de medição nestes períodos, uma vez que nestas semanas ocorreu uma maior dispersão dos poluentes devido ao aumento da preponderância de ventos moderados a fortes, ou seja, com intensidade superior a 3,3

m/s (ver Figura 3.2).



**Figura 3.2: Histogramas dos intervalos de velocidade do vento verificados em cada uma das semanas de medição**

### 3.3 Garantia e Controlo de Qualidade do método utilizado

Durante as campanhas de amostragem desenvolveram-se os procedimentos de controlo e garantia de qualidade para medições indicativas, tal como indicado no capítulo 3.4 da Metodologia. Apresentam-se de seguida os resultados da avaliação da precisão, exactidão e incerteza associados ao método de difusão passiva para cada um dos poluentes em estudo e para cada uma das campanhas semanais efectuadas.

#### 3.3.1 Avaliação da precisão das medições

A precisão das medições de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  obtidas nas diversas campanhas realizadas apresentam-se nas Tabelas seguintes. A vermelho assinalam-se os coeficientes de variação cujo valor se encontra acima de 20% (medições com pouca precisão).

**Tabela 3.3: Avaliação da precisão das medições de NO<sub>2</sub>**

| NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) | Inverno  |      |          |     | Verão    |      |          |     |
|--------------------------------------|----------|------|----------|-----|----------|------|----------|-----|
|                                      | Semana 1 |      | Semana 2 |     | Semana 1 |      | Semana 2 |     |
|                                      | ESCII    | PP   | ESCII    | PP  | ESCII    | PP   | ESCII    | PP  |
| Média Tubos                          | 19,6     | 17,2 | 13,9     | 8,4 | 22,1     | 20,7 | 15,4     | 8,2 |
| Desvio Padrão                        | 0,1      | 1,6  | 0,6      | 4,0 | 2,2      | 2,1  | 2,0      | 2,0 |
| Coef. Variação (%)                   | 1        | 9    | 4        | 47  | 10       | 10   | 13       | 24  |

**Tabela 3.4: Avaliação da precisão das medições de SO<sub>2</sub>**

| SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) | Inverno  |     |          |     | Verão    |     |          |     |
|--------------------------------------|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|
|                                      | Semana 1 |     | Semana 2 |     | Semana 1 |     | Semana 2 |     |
|                                      | ESCII    | PP  | ESCII    | PP  | ESCII    | PP  | ESCII    | PP  |
| Média Tubos                          | 4,6      | 2,2 | 4,8      | 0,4 | 3,4      | 2,3 | 5,6      | 0,3 |
| Desvio Padrão                        | 2,3      | 0,6 | 4,5      | 0,0 | 2,3      | 1,0 | 3,4      | 0,0 |
| Coef. Variação (%)                   | 51       | 27  | 94       | 0   | 66       | 44  | 61       | 0   |

Como se pode observar pela análise das Tabelas, a precisão das medições variou significativamente tendo em conta o poluente analisado e a semana de medição. No caso do NO<sub>2</sub>, os triplicados apresentaram maior precisão, estando este facto provavelmente relacionado com os maiores níveis de NO<sub>2</sub>, o que diminuiu o peso relativo de eventuais desvios à média. De facto, quando os níveis dos poluentes avaliados são relativamente baixos, o erro associado às medições tende a aumentar a sua importância, reflectindo-se na precisão das mesmas. Pode confirmar-se esta ocorrência observando as precisões das medições de NO<sub>2</sub> na EQA de Paio Pires na segunda semana de Inverno e na segunda semana de Verão, em que a uma redução dos níveis de NO<sub>2</sub> avaliados se associa um aumento do CV. No caso do SO<sub>2</sub> este facto é ainda mais evidente, pois as campanhas apresentam precisão baixa, resultado quer das baixas concentrações detectadas, quer do elevado desvio padrão das medições em triplicado. As excepções são os triplicados da segunda semana de Inverno e da segunda semana de Verão medidas em Paio Pires, uma vez que, como todos os tubos apresentaram valores inferiores ao LQ do método analítico, o seu coeficiente de variação é zero.

### 3.3.2 Incerteza associada às medições

A incerteza associada às medições de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> obtidas nas diversas campanhas realizadas apresentam-se nas Tabelas seguintes. A vermelho assinalam-se os valores de incerteza cujo valor se encontra acima de 30% (valor considerado aceitável para medições indicativas).

**Tabela 3.5: Incerteza associada às medições de NO<sub>2</sub>**

| NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) | Inverno  |      |          |      | Verão    |      |          |      |
|--------------------------------------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|------|
|                                      | Semana 1 |      | Semana 2 |      | Semana 1 |      | Semana 2 |      |
|                                      | ESCII    | PP   | ESCII    | PP   | ESCII    | PP   | ESCII    | PP   |
| Média tubos (x)                      | 19,6     | 17,2 | 13,9     | 8,4  | 22,1     | 20,7 | 15,4     | 8,2  |
| Média EQA (x <sub>ref</sub> )        | 37,0     | 33,8 | 28,6     | 23,4 | 31,7     | 32,6 | -        | 16,3 |
| Desvio Padrão (S)                    | 0,1      | 1,6  | 0,6      | 4,0  | 2,2      | 2,1  | 2,0      | 2,0  |
| x-x <sub>ref</sub>                   | 17,4     | 16,7 | 14,7     | 15   | 9,6      | 11,9 | 15,4     | 8,1  |
| 2S                                   | 0,3      | 3,1  | 1,1      | 8    | 4,4      | 4,2  | 4        | 4    |
| Incerteza (%)                        | 48       | 58   | 55       | 98   | 44       | 50   | -        | 74   |

**Tabela 3.6: Incerteza associada às medições de SO<sub>2</sub>**

| SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) | Inverno  |     |          |     | Verão    |     |          |     |
|--------------------------------------|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|
|                                      | Semana 1 |     | Semana 2 |     | Semana 1 |     | Semana 2 |     |
|                                      | ESCII    | PP  | ESCII    | PP  | ESCII    | PP  | ESCII    | PP  |
| Média tubos (x)                      | 4,6      | 2,2 | 4,8      | 0,4 | 3,4      | 2,3 | 5,6      | 0,3 |
| Média EQA (x <sub>ref</sub> )        | 8,5      | 4,3 | 4,3      | 0,9 | 7,2      | 5,6 | -        | 1   |
| Desvio Padrão (S)                    | 2,3      | 0,6 | 4,5      | 0,0 | 2,3      | 1,0 | 3,4      | 0,0 |
| x-x <sub>ref</sub>                   | 3,9      | 2,1 | 0,5      | 0,5 | 3,8      | 3,3 | 5,6      | 0,7 |
| 2S                                   | 4,7      | 1,2 | 8,9      | 0   | 4,5      | 2,1 | 6,9      | 0   |
| Incerteza (%)                        | 101      | 77  | 218      | 56  | 115      | 95  | -        | 70  |

Os valores de incerteza associada às medições foram bastante elevados, o que traduz um afastamento algo significativo entre a avaliação efectuada com os tubos de difusão e com o analisador automático de referência. Todavia, ambos os resultados estão de acordo com os níveis de incerteza encontrados noutras campanhas de tubos de difusão para estes poluentes efectuadas em Portugal (p.ex. DGA e DCEA – FCT/UNL, 2001a; DGA e DCEA – FCT/UNL, 2001b).

No que diz respeito ao NO<sub>2</sub> verifica-se que:

- O desvio padrão dos pontos múltiplos não foi elevado, sendo normalmente inferior a 15% da média obtida para cada ponto, exceptuando a segunda semana de avaliação de Inverno e a segunda semana de avaliação de Verão, em que o desvio padrão apresenta valores mais significativos (48% e 24% respectivamente);
- Houve uma tendência para a subestimação do método de difusão passiva relativamente ao

método de referência;

- Registou-se um desvio padrão mais elevado (percentualmente relativamente à média) para concentrações mais reduzidas, medidas durante a segunda semana de avaliação de Inverno e a segunda semana de avaliação de Verão.
- A incerteza registada nas campanhas variou entre os  $7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e os  $10,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

No que diz respeito ao  $\text{SO}_2$  verifica-se que:

- O desvio padrão registado nos pontos triplos foi bastante elevado, com excepção da segunda semana de avaliação de Inverno e a segunda semana de avaliação de Verão;
- Os resultados obtidos por difusão passiva subestimam, regra geral os registados nas EQA, tal como para o  $\text{NO}_2$ ;
- A incerteza foi mais elevada para este poluente do que para o  $\text{NO}_2$ , dado que as concentrações de  $\text{SO}_2$  são bastante mais baixas do que as de dióxido de azoto, apresentando valores acima dos 100% (como p. ex. a segunda semana de Inverno medida na Escavadeira, em que o desvio padrão foi praticamente igual à média). A incerteza registada nas campanhas variou entre os  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e os  $10,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Como se pode observar na Figura 3.3, o CV e a incerteza apresentam comportamentos diferentes consoante o poluente: no caso do  $\text{NO}_2$  ambos têm tendência a diminuir à medida que as concentrações aumentam, e no caso do  $\text{SO}_2$  sucede precisamente o contrário, mesmo descontando os triplicados que apresentaram em simultâneo resultados inferiores ao limite de detecção do método, cuja variação é zero.

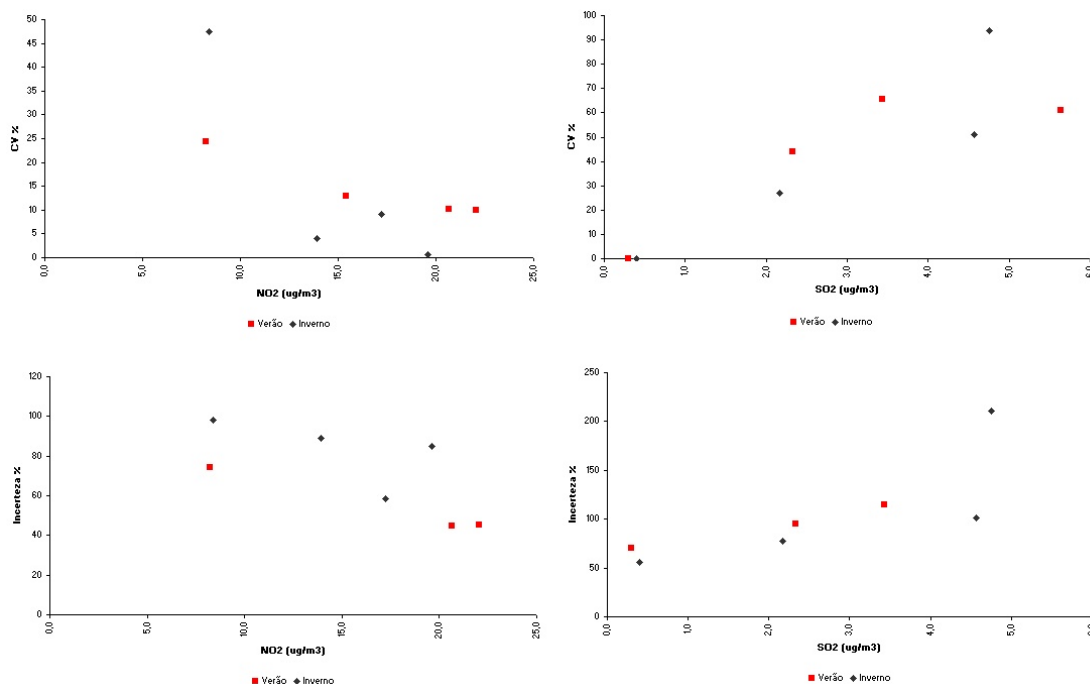
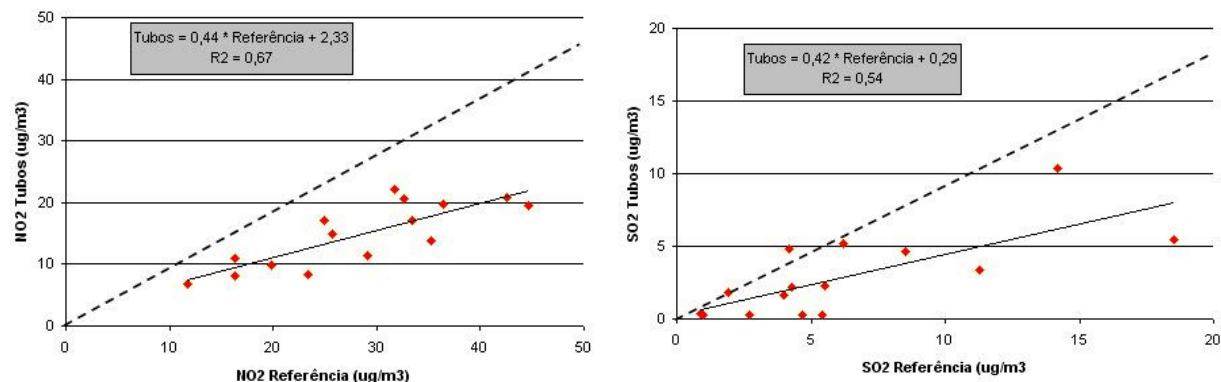


Figura 3.3: Representação do CV e da incerteza das medições tendo em conta as concentrações obtidas

### 3.3.3 Extrapolação das concentrações obtidas

Tendo em conta os níveis de poluentes registados pelos tubos e pelas EQA durante estas campanhas estabeleceu-se um modelo de regressão linear simples, de forma a aplicar um factor de correcção aos resultados obtidos pelo método de difusão passiva, para o equivaler ao método de referência. Como variável dependente considerou-se os valores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> obtidos pelos tubos de difusão, e como variável independente os valores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> registados em igual período nas EQA. O *software* utilizado para este efeito foi o *SPSS v.16 for Windows*. Após a identificação e eliminação dos pares de dados considerados como *outliers* obteve-se um resultado final, traduzido nas rectas de regressão apresentadas na Figura 3.4.

As rectas obtidas recorrendo aos modelos de regressão linear foram posteriormente aplicadas aos valores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> avaliados pelos tubos.



**Figura 3.4: Regressão linear simples (NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>) para as concentrações obtidas por tubos de difusão vs. EQA (método de referência)**

No que diz respeito à representação gráfica da relação linear entre os resultados obtidos por difusão passiva e nas EQA, assinala-se também a situação ideal (representada pela recta a tracejado) de obtenção de concentrações iguais através dos dois métodos. A observação desta recta e da linha de tendência da regressão linear permite reforçar a subestimação dos resultados obtidos por difusão passiva. A linearidade entre os resultados de ambos os métodos é verificada através dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos, que foram aceitáveis em ambos os casos, embora o  $R^2$  obtido para o SO<sub>2</sub> tenha sido inferior.

A aplicação dos modelos de regressão linear aos resultados obtidos nas campanhas de avaliação permitiu obter valores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> ajustados ao método de referência. Os resultados são apresentados no Anexo IV, apresentando-se Tabela 3.7 os parâmetros estatísticos das campanhas de avaliação, após aplicação do factor de correcção.

**Tabela 3.7: Parâmetros estatísticos das campanhas de avaliação após aplicação do factor de correcção**

|        | Inverno                              |          |                                      |          | Verão                                |          |                                      |          |
|--------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
|        | NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          | SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          | NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          | SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) |          |
|        | Semana 1                             | Semana 2 | Semana 1                             | Semana 2 | Semana 1                             | Semana 2 | Semana 1                             | Semana 2 |
| Média  | 30,3                                 | 16,8     | 6,9                                  | 3,1      | 34,5                                 | 16,8     | 4,2                                  | 2,9      |
| Máximo | 57,3                                 | 31,2     | 24,9                                 | 24,1     | 54,6                                 | 50,5     | 12,4                                 | 32,7     |
| Mínimo | 6,7                                  | 0,0      | 0,3                                  | 0,3      | 14,0                                 | 4,2      | 0,0                                  | 0,0      |
| Desvio |                                      |          |                                      |          |                                      |          |                                      |          |
| Padrão | 10,9                                 | 9,0      | 6,0                                  | 5,7      | 10,5                                 | 8,5      | 3,2                                  | 5,6      |

### 3.4 Método automático (estações de monitorização)

Os dados obtidos através das campanhas por difusão passiva foram complementados com os registos da monitorização em contínuo realizada nas EQA da área em estudo. O facto dos analisadores de referência permitirem a recolha de dados de 15 em 15 minutos permite alargar o âmbito de análise da informação obtida, através da sua agregação em valores horários, diários ou anuais.

Na Tabela 3.8 e na Tabela 3.9 apresentam-se algumas estatísticas descritivas para o NO<sub>2</sub> e o SO<sub>2</sub> medidos nas EQA da área em estudo, bem como o número de excedências aos valores-limite legislados.

**Tabela 3.8: Estatísticas descritivas para o SO<sub>2</sub> medido nas EQA da área em estudo durante o período de campanha**

| SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) | Inverno |      |      |       | Verão |      |      |      |
|--------------------------------------|---------|------|------|-------|-------|------|------|------|
|                                      | ESCII   | HVE  | PP   | LAV   | ESCII | HVE  | PP   | LAV  |
| Média                                | 6,8     | 3,9  | 2,8  | 15,5  | 10,5  | 5,9  | 3,7  | 3,3  |
| Máximo                               | 53,9    | 83,2 | 46,5 | 236,2 | 109,8 | 67,2 | 61,6 | 61,2 |
| Mínimo                               | 0,0     | 0,0  | 0,0  | 0,0   | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Desvio Padrão                        | 8,2     | 8,7  | 6,0  | 27,9  | 17,8  | 8,0  | 6,5  | 6,2  |
| Excedências ao<br>VL horário         | -       | -    | -    | -     | -     | -    | -    | -    |
| Excedências ao<br>VL diário          | -       | -    | -    | -     | -     | -    | -    | -    |

Relativamente ao SO<sub>2</sub> observa-se que na campanha de medição de Inverno os valores mais elevados foram registados na EQA do Lavradio, enquanto que no Verão foi a EQA da Escavadeira a apresentar níveis mais elevados. Apesar de se ter verificado pontualmente a ocorrência de picos de concentrações (sobretudo na EQA do Lavradio durante a campanha de Inverno), não se registaram quaisquer excedências aos valores-limite de base horária e de base diária.

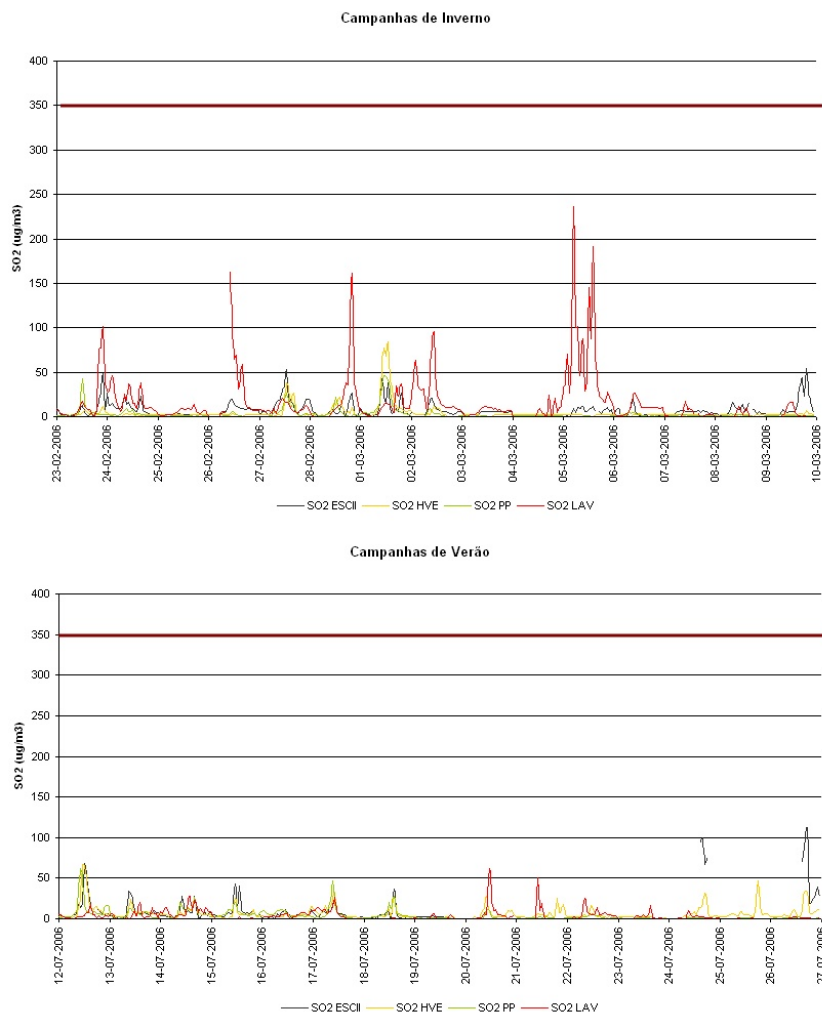


**Tabela 3.9: Estatísticas descritivas para o NO<sub>2</sub> medido nas EQA da área em estudo durante o período de campanha**

| NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) | Inverno |       |      |      | Verão |       |      |       |
|--------------------------------------|---------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|
|                                      | ESCII   | HVE   | PP   | LAV  | ESCII | HVE   | PP   | LAV   |
| Média                                | 33,7    | 32,2  | 28,9 | 17,1 | 32,2  | 32,3  | 25,3 | 20,3  |
| Máximo                               | 110,5   | 107,7 | 99,9 | 52,9 | 83,7  | 123,1 | 99,5 | 100,6 |
| Mínimo                               | 7,7     | 0,5   | 3,8  | 2,4  | 3,0   | 2,0   | 4,8  | 5,2   |
| Desvio Padrão                        | 20,3    | 20,8  | 18,2 | 10,9 | 17,9  | 21,6  | 17,1 | 14,4  |
| Excedências ao<br>VL horário         | -       | -     | -    | -    | -     | -     | -    | -     |

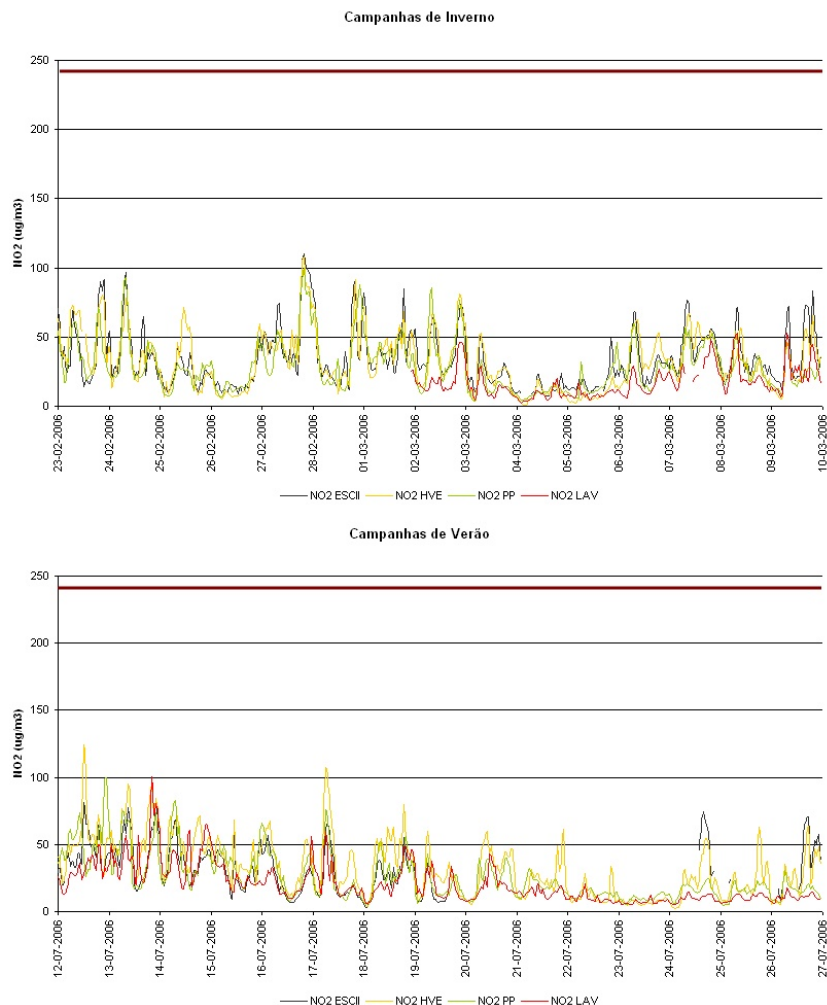
No que diz respeito ao NO<sub>2</sub> os valores mais elevados foram registados nas EQA da Escavadeira e do Hospital Velho, reflectindo uma maior influência das fontes móveis nas proximidades destas duas estações. No entanto, em ambos os períodos de campanha não se verificou qualquer excedência ao valor-limite de base diária. Em termos de concentração média de NO<sub>2</sub>, em nenhuma das EQA da área em estudo foi ultrapassado o valor-limite de base anual. Esta análise, apesar de útil, é meramente indicativa pois as bases temporais são diferentes.

Na Figura 3.5 e na Figura 3.6 apresentam-se os perfis horários de concentrações de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> medidas nas EQA da área em estudo, bem como a sua comparação com o valor-limite de base horária (350 µg/m<sup>3</sup> no caso do SO<sub>2</sub> e 248 µg/m<sup>3</sup> no caso do NO<sub>2</sub>, assinalados nos gráficos com uma linha castanha). Os valores das 4 estações de monitorização são apresentados simultaneamente para que possa ser feita uma comparação directa entre locais.



**Figura 3.5: Variação horária das concentrações de SO<sub>2</sub> durante os dois períodos de medição**

Relativamente ao SO<sub>2</sub> observa-se que, nas semanas de medição de Inverno, as concentrações medidas foram muito baixas e apenas se observou a ocorrência de alguns picos de concentrações na EQA do Lavradio, nos dias 26 e 28 de Fevereiro e 5 de Março. É de realçar que, regra geral, os picos de concentrações de SO<sub>2</sub> medidos no Lavradio não têm correspondência nas outras EQA. Este facto reforça a ideia de que os factores locais que propiciam a ocorrência de elevadas concentrações de SO<sub>2</sub> no Lavradio são diferentes dos que conduzem a níveis mais elevados nas restantes EQA. Nas semanas de medição de Verão os valores medidos foram ainda mais baixos, apenas se registando dois picos de concentração de nível mais significativo na EQA da Escavadeira, nos dias 24 e 26 de Julho. Observa-se um padrão de concentrações semelhante em todas as EQA durante este período, com a ocorrência de um aumento dos níveis de SO<sub>2</sub> sensivelmente a meio do dia.



**Figura 3.6: Variação horária das concentrações de NO<sub>2</sub> durante os dois períodos de medição**

No que diz respeito ao NO<sub>2</sub> os perfis de concentrações horárias foram muito semelhantes para as quatro EQA e para os períodos de medição de Inverno e Verão, embora tenham sido geralmente mais elevados na estação do Hospital Velho e na estação da Escavadeira. Esta semelhança é particularmente evidente durante as semanas de medição de Inverno. É de realçar que, tal como para o SO<sub>2</sub>, os níveis de NO<sub>2</sub> foram bastante reduzidos em ambos os períodos de medição.

### 3.4.1 Comparação com indicadores presentes na legislação

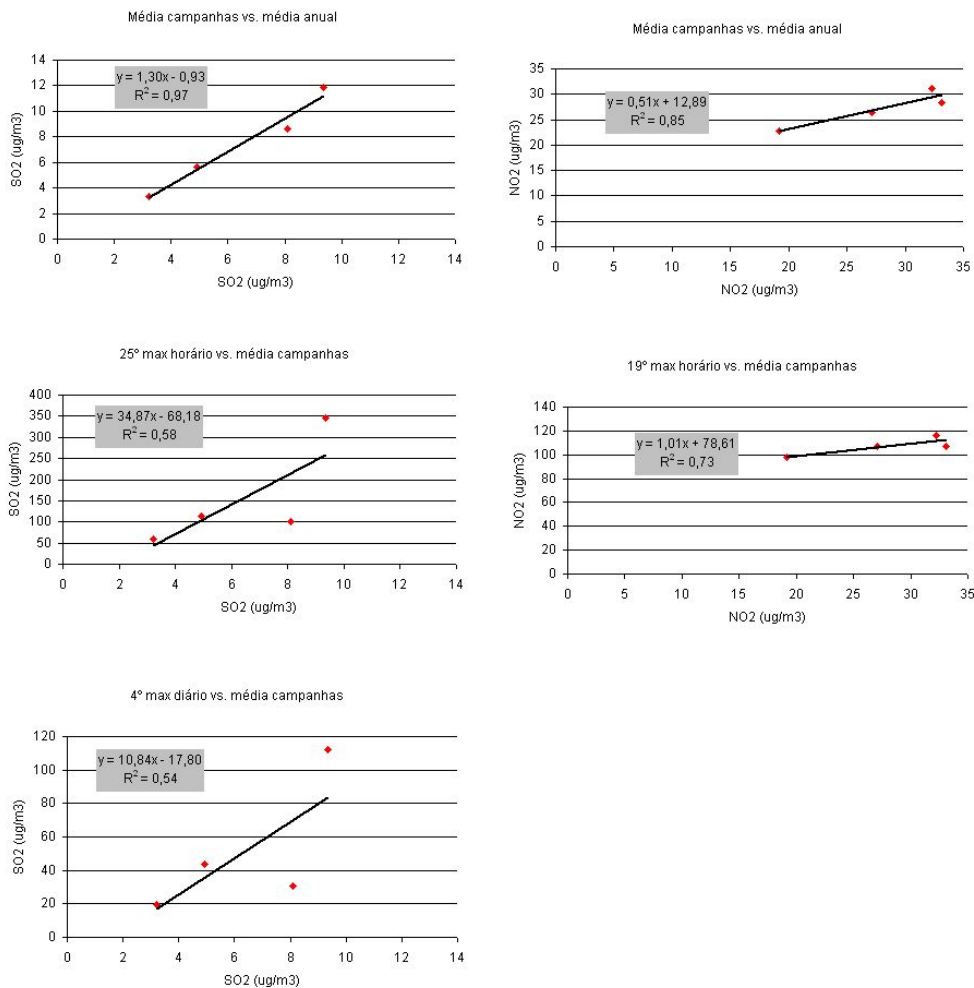
Tendo em conta que a base temporal das campanhas de medição não é directamente comparável com os valores-limite presentes na legislação, tornou-se necessário extrapolar os valores obtidos nas campanhas, modificados pelo factor de correcção. Este procedimento deve-se ao facto de a técnica por difusão passiva permitir apenas a obtenção de uma concentração média de campanha, ao passo que os valores-limite são expressos em termos de médias anuais, médias diárias e médias horárias. Por outro lado, pretendeu-se perceber até que ponto é que o período de medição em que decorreram

as campanhas poderá ser considerado como representativo da totalidade do ano. A extrapolação foi efectuada tendo em conta os dados anuais de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> registados nas EQA da Escavadeira, do Lavradio, do Hospital Velho e de Paio Pires. Registou-se a concentração média destes poluentes medida nas EQA durante o período de campanha e comparou-se este valor com as respectivas médias anuais, bem como com outros indicadores presentes na legislação (o 19º máximo horário no caso do NO<sub>2</sub>, e os 25º máximo horário e 4º máximo diário no caso do SO<sub>2</sub>). Na Tabela 3.10 apresentam-se estes indicadores.

**Tabela 3.10: Indicadores registados nas EQA da área em estudo, para o período de campanha e para o ano de 2006**

|  | Escavadeira | Hospital Velho | Paio Pires | Lavradio |
|--|-------------|----------------|------------|----------|
| <b>SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b> |             |                |            |          |
| Média registada durante as campanhas     | 8,1         | 4,9            | 3,2        | 9,4      |
| Média anual (2006)                       | 8,6         | 5,6            | 3,3        | 11,9     |
| 25º máx. horário                         | 100,5       | 113,1          | 60,1       | 345,3    |
| 4º máx. diário                           | 31,0        | 43,4           | 19,4       | 112,4    |
| <b>NO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b> |             |                |            |          |
| Média registada durante as campanhas     | 33,1        | 32,3           | 27,1       | 19,2     |
| Média anual (2006)                       | 28,3        | 31,1           | 26,5       | 22,7     |
| 19º máx. horário                         | 107,4       | 116,1          | 106,6      | 97,5     |

Tendo em conta os valores da Tabela anterior, obtiveram-se as seguintes rectas de regressão (Figura 3.7). É de realçar que os coeficientes de correlação foram bastante aceitáveis, variando entre 54% e 97%.



**Figura 3.7: Rectas de regressão obtidas para os valores medidos nas EQA durante a campanha vs. Média anual e indicadores presentes na legislação**

O passo seguinte consistiu na aplicação das rectas de regressão linear aos valores médios obtidos durante as campanhas em cada local de amostragem e a comparação dos resultados assim obtidos com os valores presentes no Decreto-Lei n.º 111/2002. A análise dos valores assim obtidos permitiu verificar que, no que diz respeito ao NO<sub>2</sub>, os locais de amostragem não apresentam problemas ao nível do cumprimento do VL, quer de base horária, quer de base anual uma vez que nem o 19º valor máximo horário nem a média anual calculada para cada ponto não ultrapassaram os valores legislados. Relativamente ao SO<sub>2</sub>, os pontos B33 e B40 poderão apresentar problemas ao nível do cumprimento do VL de base horária, e adicionalmente o ponto B33 também poderá apresentar problemas ao nível do VL de base diária. Este facto deve-se certamente à relativa proximidade destes dois pontos às fontes pontuais. No Anexo V apresentam-se os resultados completos das extrapolações obtidas.

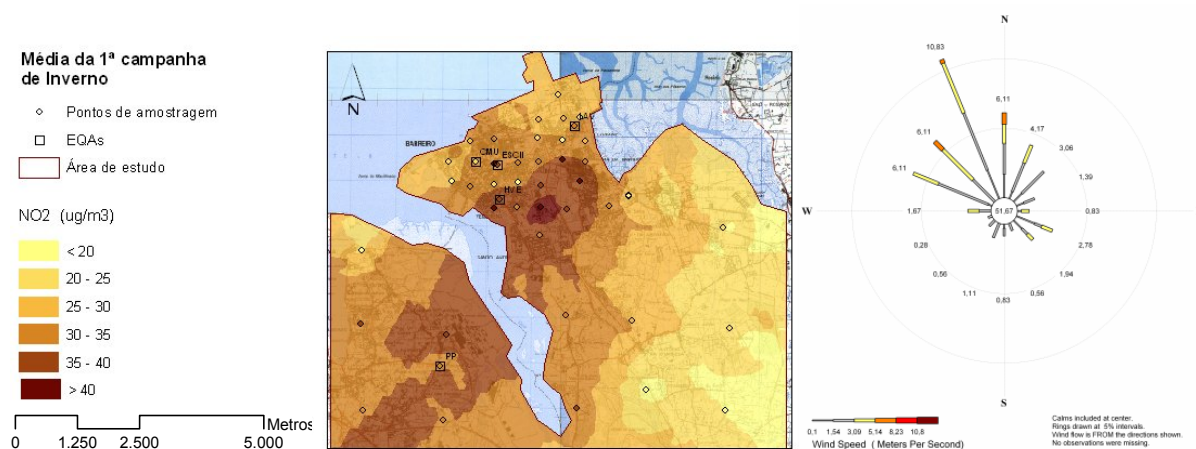
### 3.5 Mapeamento das concentrações de dióxido de azoto

Apresentam-se nos capítulos seguintes os resultados obtidos para as campanhas de avaliação de NO<sub>2</sub>. O tratamento geoestatístico dos dados foi feito segundo o algoritmo de interpolação *Ordinary Kriging*, tendo como base os resultados dos pontos de amostragem de fundo após extrapolação. O software utilizado foi o *ArcGIS 9.0*. De forma a facilitar a interpretação dos resultados utilizaram-se intervalos de concentrações iguais para todas as campanhas.

A análise dos dados de meteorologia registados pela estação automática durante estas duas semanas de avaliação pode auxiliar a interpretação destes resultados. A observação das rosas de ventos correspondentes a cada uma das semanas de avaliação permite determinar as direcções predominantes do vento, bem como a sua intensidade. Estes factores têm particular influência na dispersão dos poluentes, e consequentemente, nas concentrações medidas.

#### 3.5.1 Campanhas de Inverno

Analisando o mapa de concentrações de NO<sub>2</sub> medidas durante a primeira semana de Inverno (Figura 3.8) verifica-se que os maiores níveis de NO<sub>2</sub> foram registados na zona central do Barreiro, nomeadamente na Freguesia de Verderena junto à estação de tráfego do Hospital Velho. Estes valores coincidem com a principal fonte emissora deste poluente, o tráfego rodoviário. Nas zonas mais urbanizadas e próximas de vias de circulação com alguma importância (tal como o IC21 e a N10) os níveis de NO<sub>2</sub> foram naturalmente superiores. Na zona industrial do Barreiro os níveis de NO<sub>2</sub> foram comparativamente mais baixos. Observa-se também que para a ocorrência de níveis mais elevados junto às áreas urbanas terá contribuído a preponderância de ventos calmos (cerca de 52% das ocorrências) o que é pouco propício à dispersão dos poluentes. Deste modo, sem uma adequada dispersão do NO<sub>2</sub>, este acabou por se acumular nas áreas urbanas.

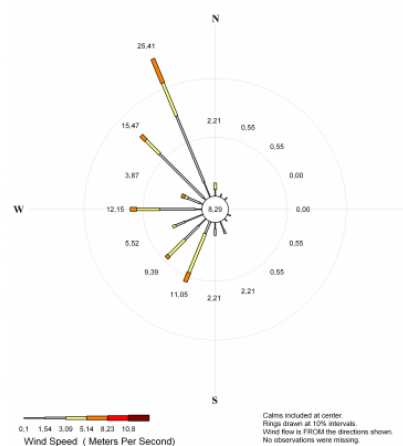
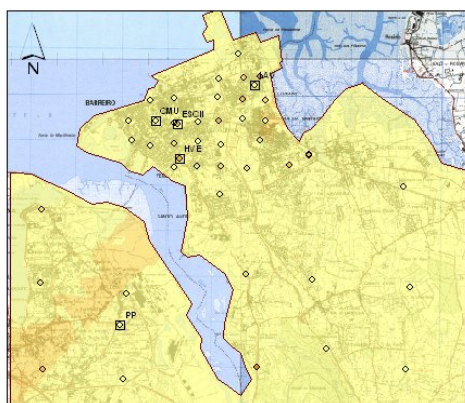
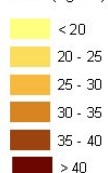


**Figura 3.8: Mapa de interpolação das concentrações de NO<sub>2</sub> medidas na primeira semana de Inverno e respectiva rosa dos ventos (valores em percentagem, e vento calmo incluído no centro)**

Média da 2ª campanha  
de Inverno

- ◇ Pontos de amostragem
- EQAs
- Área de estudo

NO2 (ug/m3)

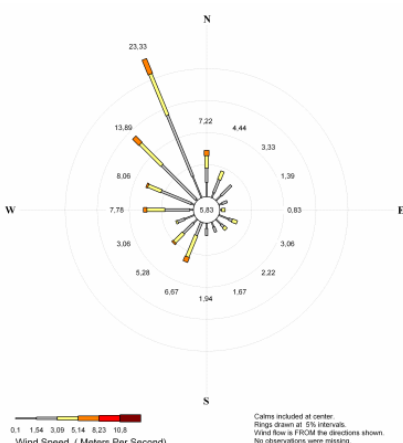
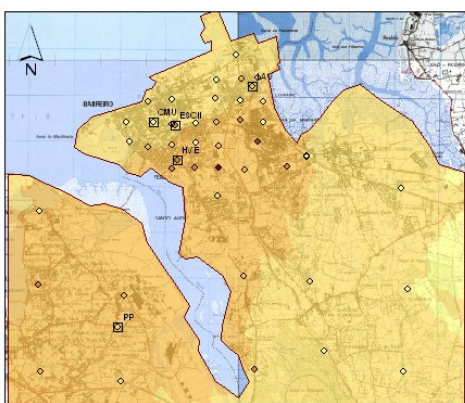
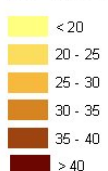


Efectuando a agregação dos dois períodos de medição (Figura 3.10), observa-se que mesmo ocorrendo situações em que pontualmente se verificam concentrações elevadas, o mapa de concentrações apresenta valores pouco problemáticos na área de estudo. Os maiores níveis de  $\text{NO}_2$  correspondem regra geral às zonas de malha urbana mais densa, e também às zonas mais próximas de grandes rodovias.

**Média das campanhas de Inverno**

- ◇ Pontos de amostragem
- EQAs
- Área de estudo

NO2 (ug/m3)



---

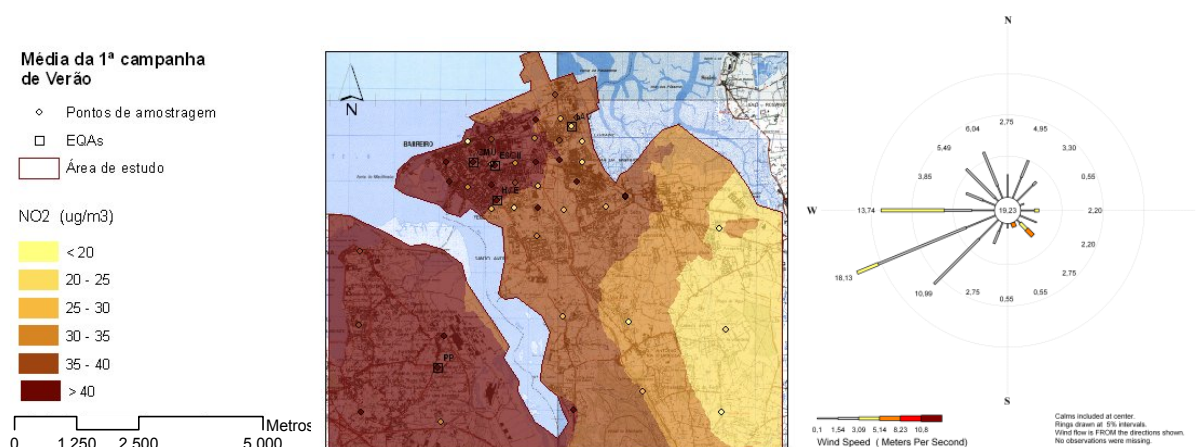
67



O facto de as concentrações de  $\text{NO}_2$  terem sido predominantes nas zonas de malha urbana mais densa indica que a contribuição do tráfego rodoviário é muito mais significativa do que a contribuição das fontes fixas, o que acaba por diluir o efeito que estas têm nos níveis de  $\text{NO}_2$  da área em estudo.

### 3.5.2 Campanhas de Verão

Os níveis de  $\text{NO}_2$  avaliados durante a primeira semana de medição de Verão apresentam o mesmo padrão relativamente ao Inverno, ou seja, concentrações mais elevadas nas zonas com malha urbana mais densa e junto aos principais eixos rodoviários (Figura 3.11). O mapa de concentrações associado a este período de medição apresentou também os valores mais elevados de todas as campanhas.

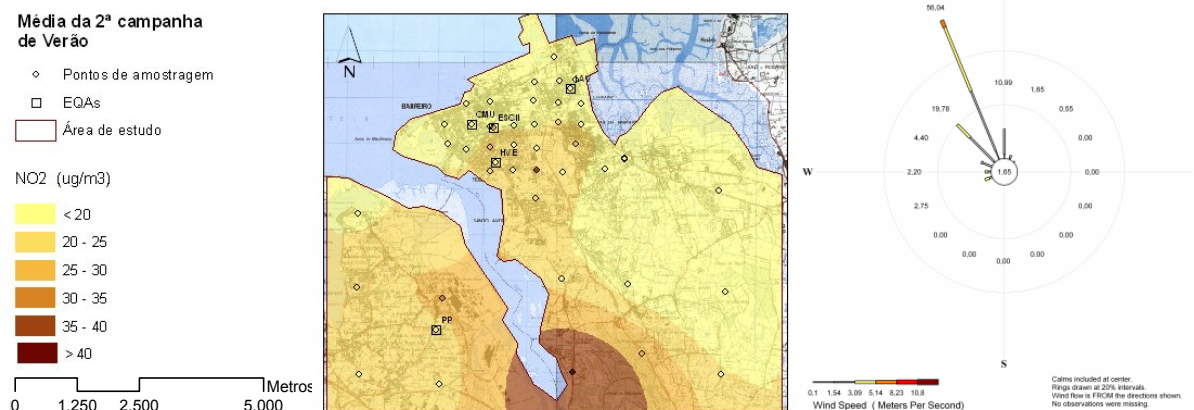


**Figura 3.11: Mapa de interpolação das concentrações de  $\text{NO}_2$  medidas na primeira semana de Verão e respectiva rosa dos ventos**

Mais uma vez, a maior preponderância de ventos calmos registada na primeira semana de medição de Verão condicionou a distribuição de concentrações assim obtida, já que na ausência de adequadas condições de dispersão atmosférica o  $\text{NO}_2$  apresentou uma tendência para a acumulação nas zonas urbanas.

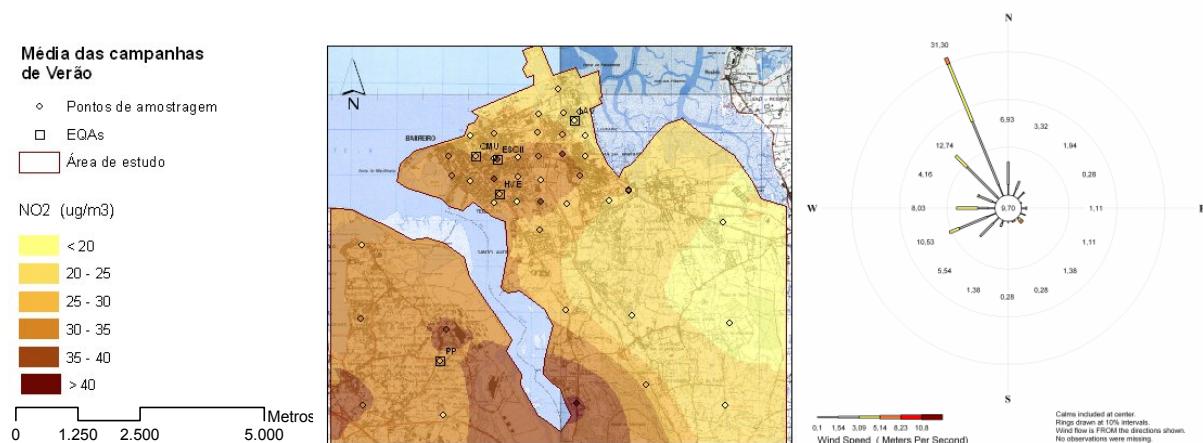
As condições de dispersão registadas na segunda semana de medição foram mais favoráveis (ventos com maior intensidade e provenientes do quadrante Nordeste, ao contrário da primeira semana em que os ventos provenientes de Oeste transportaram consigo poluentes emitidos na zona urbana do concelho do Seixal), daí que os níveis de  $\text{NO}_2$  tenham sido genericamente mais reduzidos, com excepção do ponto 3 e do ponto 15 que apresentaram valores mais elevados devido à maior influência do tráfego rodoviário (ver Figura 3.12).





**Figura 3.12: Mapa de interpolação das concentrações de NO<sub>2</sub> medidas na segunda semana de Verão e respectiva rosa dos ventos**

Analisando o mapa de concentrações de NO<sub>2</sub> tendo em conta a média das duas semanas de Verão, verifica-se que os maiores níveis de NO<sub>2</sub> foram registados no Concelho do Seixal, nomeadamente na área a Oeste da EQA de Paio Pires e junto ao ponto B3 (Figura 3.13). Para este facto terá contribuído decisivamente a influência do tráfego rodoviário.



**Figura 3.13: Mapa de interpolação das concentrações médias de NO<sub>2</sub> medidas no Verão e respectiva rosa dos ventos**

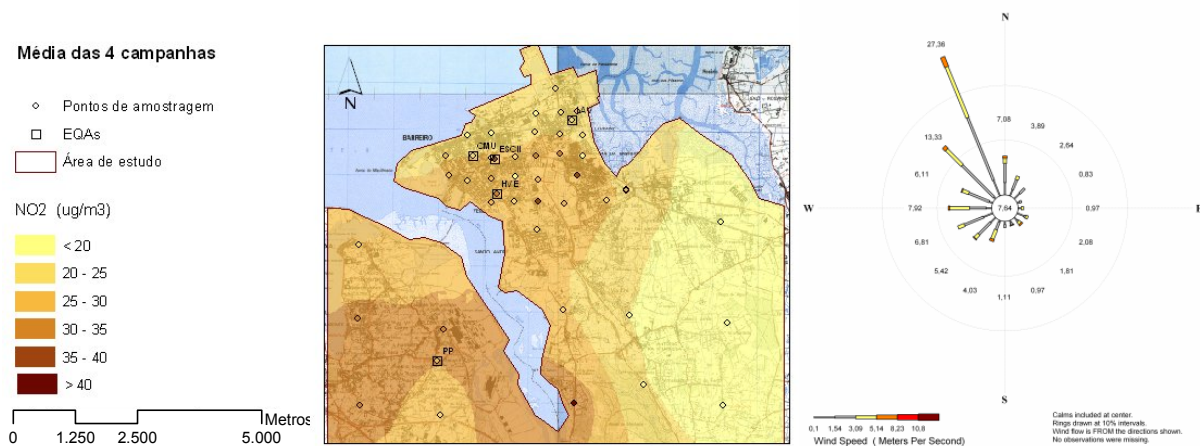
### 3.5.3 Média Anual

Em termos de média anual (neste caso resultante da média das quatro campanhas) a distribuição de concentrações pode ser observada na Figura 3.14. Os mapas de concentrações de dióxido de azoto obtidos com os dados das campanhas de medição de Verão são muito semelhantes aos das campanhas de Inverno, existindo no entanto algumas diferenças que estarão possivelmente relacionadas com as diferentes condições de dispersão verificadas durante os diferentes períodos meteorológicos (tal como a intensidade e a direcção de vento predominante em cada semana de

medição) cuja influência pode ser significativa.

Globalmente, observam-se maiores concentrações de  $\text{NO}_2$  na zona do Seixal junto à EQA de Paio Pires, bem como nas imediações do ponto B3. Também se verificam concentrações mais elevadas na zona central do Barreiro, que se encontra mais fortemente urbanizada e portanto com maiores níveis de tráfego rodoviário.

Apesar das concentrações de  $\text{NO}_2$  medidas terem apresentado alguns valores pontualmente elevados, o mapeamento das concentrações não identificou a existência de zonas em incumprimento relativamente ao VL de base anual presente no Decreto-Lei nº 111/2002.



**Figura 3.14: Mapa de interpolação das concentrações médias de  $\text{NO}_2$  medidos durante as 4 campanhas**

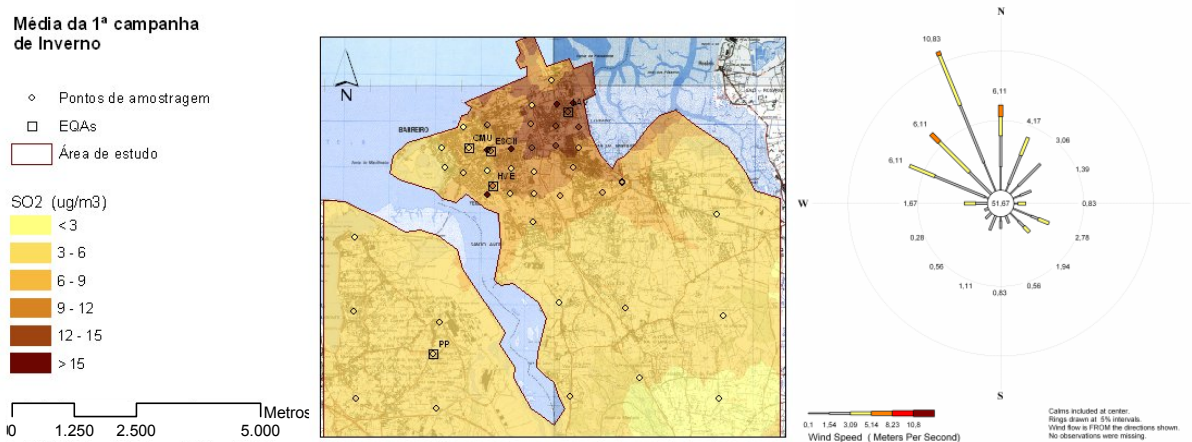
### 3.6 Mapeamento das concentrações de dióxido de enxofre

Apresentam-se nos capítulos seguintes os resultados obtidos para as campanhas de avaliação de  $\text{SO}_2$ . O tratamento geoestatístico dos dados foi feito segundo o algoritmo de interpolação *Ordinary Kriging*, tendo como base os resultados dos pontos de amostragem de fundo após extrapolação. O *software* utilizado foi o *ArcGIS 9.0*. De forma a facilitar a interpretação dos resultados utilizaram-se intervalos de concentrações iguais para todas as campanhas.

Para que se possa perceber, com detalhe, a distribuição do  $\text{SO}_2$  é necessário ter em conta parâmetros meteorológicos, como a direcção e a intensidade de ventos durante o período da campanha, assim como a localização de fontes industriais relevantes no próprio concelho do Barreiro e em concelhos contíguos (a indústria utiliza combustíveis com teores de enxofre muito mais significativos do que o tráfego rodoviário, o que faz com que o  $\text{SO}_2$  seja um bom indicador da actividade industrial).

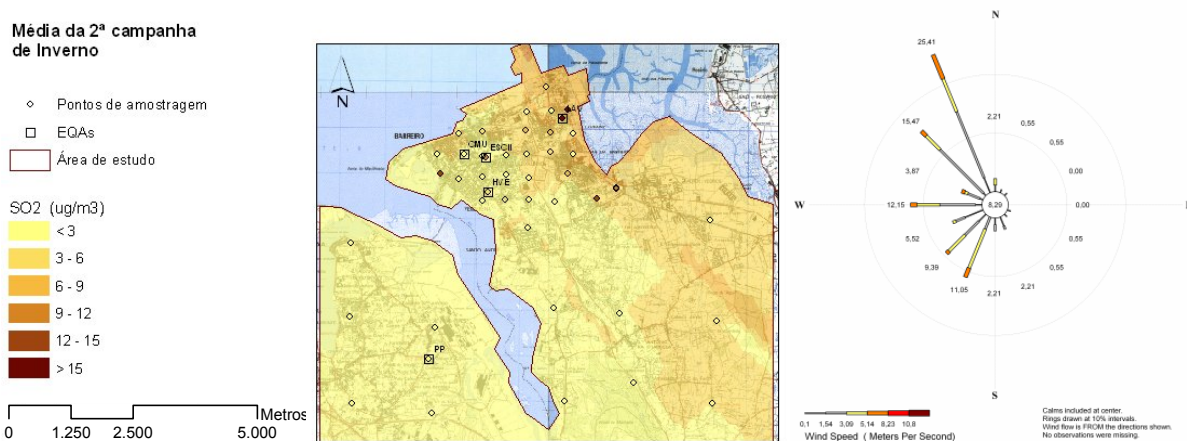
### 3.6.1 Campanha de Inverno

Os níveis de SO<sub>2</sub> medidos durante a primeira semana de Inverno foram bastante baixos e relativamente uniformes ao longo de toda a área de estudo, com a exceção da zona próxima da EQA do Lavradio, onde os valores foram mais elevados. Nesta semana de avaliação verificaram-se também níveis mais elevados junto à estação da Escavadeira. O mapa de interpolação das concentrações de SO<sub>2</sub> medidas apresenta-se na Figura 3.15. É bem identificável a origem industrial deste poluente, pois as maiores concentrações foram registadas junto à zona industrial do Barreiro. O regime de ventos com predominância de calmas terá facilitado o acumular deste poluente junto às fontes, já que proporcionou deficientes condições de dispersão.



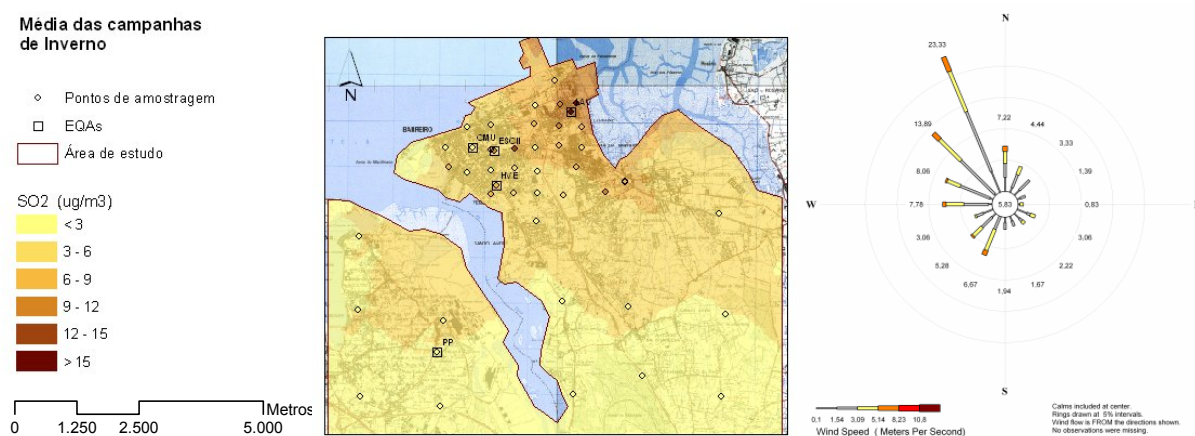
**Figura 3.15: Mapa de interpolação das concentrações de SO<sub>2</sub> medidas na primeira semana de Inverno e respectiva rosa dos ventos**

Na Figura 3.16 observa-se a agregação das concentrações médias registadas durante a segunda campanha de Inverno. As concentrações mais elevadas registaram-se nos pontos de amostragem do Barreiro, embora os fenómenos de dispersão atmosférica (derivada do regime de ventos com maior intensidade, tal como o verificado no caso do NO<sub>2</sub>) tenham conduzido a níveis mais baixos de SO<sub>2</sub> na generalidade da área em estudo.



**Figura 3.16: Mapa de interpolação das concentrações de SO<sub>2</sub> medidas na segunda semana de Inverno e respectiva rosa dos ventos**

Na Figura 3.17 observa-se a agregação das concentrações médias registadas durante as campanhas de Inverno. As concentrações mais elevadas registaram-se nos pontos de amostragem do Barreiro embora os ventos, que se fizeram sentir predominante do quadrante Noroeste, tenham também conduzido a níveis mais elevados de SO<sub>2</sub> em alguns pontos de amostragem no concelho da Moita. Este aspecto reflecte-se no mapeamento das concentrações obtidas.



**Figura 3.17: Mapa de interpolação das concentrações médias de SO<sub>2</sub> medidas no Inverno e respectiva rosa dos ventos**

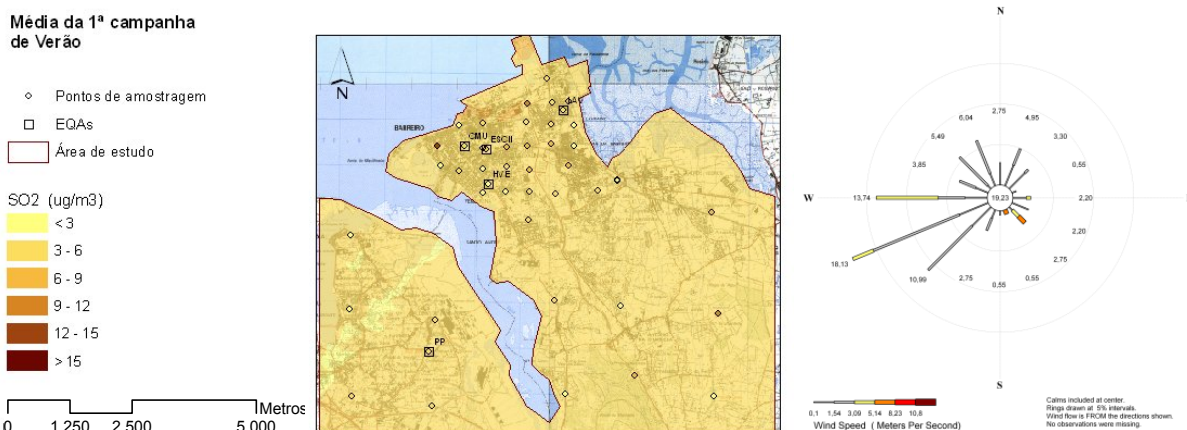
Ao contrário do dióxido de azoto, a predominância do SO<sub>2</sub> junto às fontes fixas é bastante evidente (as áreas contíguas à EQA do Lavradio são as únicas onde os níveis de SO<sub>2</sub> foram superiores a 15 µg/m<sup>3</sup>) e os níveis são baixos nas restantes zonas. Para tal terá contribuído a proximidade das principais fontes.



### 3.6.2 Campanhas de Verão

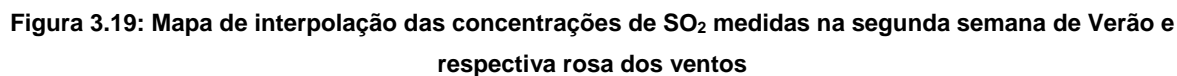
Ao contrário do verificado nas campanhas de Inverno, os níveis de SO<sub>2</sub> avaliados durante o Verão apresentam um padrão diferenciado em cada uma das semanas de medição. Na primeira semana os níveis avaliados em cada um dos pontos não apresentaram praticamente diferenças ao longo da área em estudo (Figura 3.18), excepto na área envolvente dos pontos B26, B38 e B10. Contudo, mesmo nesses locais as concentrações de SO<sub>2</sub> não ultrapassam os 10 µg/m<sup>3</sup>.

As concentrações de SO<sub>2</sub> registadas durante este período foram tão reduzidas que não foi possível efectuar uma diferenciação muito nítida entre os diversos locais de campanha, o que leva a que a distribuição de concentrações deste poluente seja muito uniforme em toda a área em estudo, com excepção dos pontos B26 e B38. O ponto B10, estando mais afastado do Barreiro, registou concentrações acima dos pontos situados na sua envolvente, que poderão dever-se à própria incerteza associada ao método.

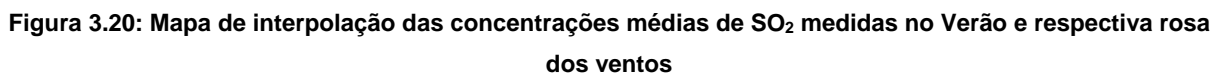


**Figura 3.18: Mapa de interpolação das concentrações de SO<sub>2</sub> medidas na primeira semana de Verão e respectiva rosa dos ventos**

Analisando o mapa de concentrações obtido recorrendo aos dados da segunda semana de medição de Verão (Figura 3.19) observa-se uma distribuição de concentrações diferente da primeira semana. Na área situada nas proximidades do parque industrial as concentrações são superiores às da restante zona em estudo, nomeadamente em redor do ponto B33, que se encontra mesmo no interior da zona industrial do Barreiro.



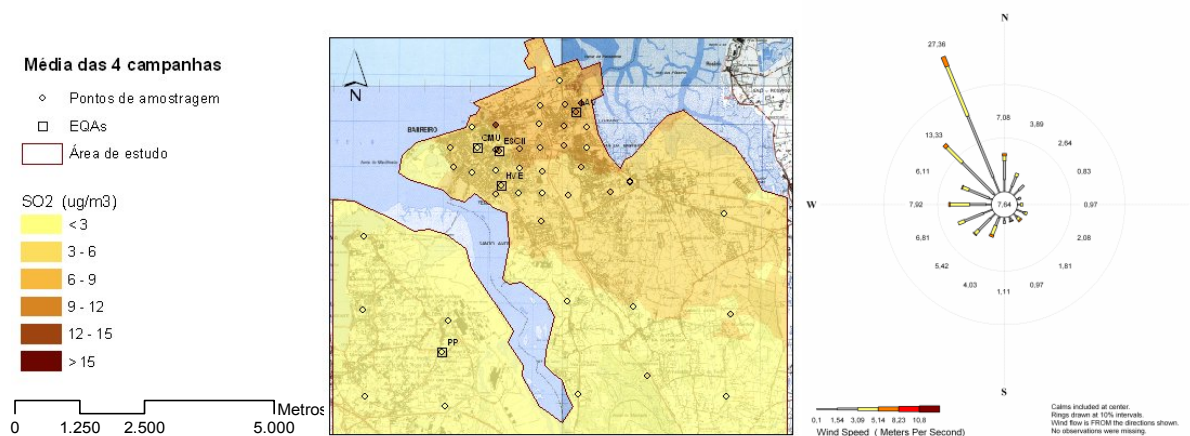
Na Figura seguinte apresenta-se o mapa de concentrações de SO<sub>2</sub> tendo em conta a concentração média de dióxido de enxofre registada das duas campanhas de Verão.



Mesmo tendo em conta que as condições de dispersão foram mais favoráveis durante as campanhas de Verão, a distribuição espacial do dióxido de enxofre apresenta um padrão semelhante ao Inverno: predominância junto às fontes fixas e os níveis relativamente baixos nas zonas de maior densidade urbana. A exceção consistiu nos resultados da primeira semana de medição de Verão que coincidiu com um regime de ventos diferente.

### 3.6.3 Média anual

Em termos de média anual (neste caso resultante da média das quatro campanhas) a distribuição de concentrações de SO<sub>2</sub> pode ser observada na Figura 3.21.



**Figura 3.21: Mapa de interpolação das concentrações médias de SO<sub>2</sub> medidas durante as 4 campanhas**

Tal como seria de esperar, o concelho do Barreiro apresenta as concentrações mais elevadas, seguido da Moita e por fim do Seixal, resultado do maior afastamento deste concelho às fontes industriais presentes no Barreiro bem como dos padrões de vento associados.

## 3.7 Avaliação da representatividade das estações

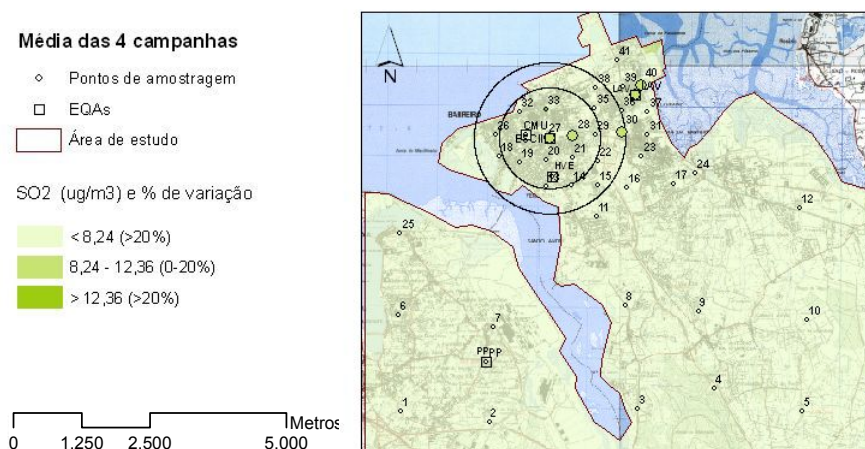
As médias dos resultados dos pontos de amostragem colocados nas estações de monitorização, foram comparadas com os resultados obtidos nos pontos em redor de cada estação, enquadrados numa área circular de 3 e 7 km<sup>2</sup> (Tabela 3.11). Verificou-se assim se dentro das referidas áreas a variação de concentrações era ou não inferior a 20% (de acordo com os critérios EUROAIRNET), de forma a averiguar até onde se estende a área de representatividade das estações. Foi avaliada a média anual das estações de monitorização.

**Tabela 3.11: Pontos de amostragem abrangidos pelas áreas de 1 km e 1,5 km de raio em redor de cada EQA**

| EQA         | Pontos de amostragem abrangidos             |  |
|-------------|---|--|
|             | Área 1 km raio                              | Área 1,5 km raio   |
| Escavadeira | B13, B19, B20, B21, B27, B28, B29, B32, B33 | B13, B14, B18, B19, B20, B21, B26, B27, B28, B29, B32, B33 |
| Lavradio    | B30, B31, B35, B36, B37, B38, B39, B40, B41 | B23, B28, B29, B30, B31, B35, B36, B37, B38, B39, B40, B41 |
| Paio Pires  | B7  | B2, B7   |

A análise levada a cabo demonstrou que as estações avaliadas apresentam uma maior representatividade para o  $\text{NO}_2$  do que para o  $\text{SO}_2$ . No entanto, a incerteza associada aos resultados obtidos para este poluente foi muito elevada. Deste modo, terão de se ter algumas reservas na análise da representatividade para o dióxido de enxofre. Os resultados obtidos indicam também que a área de representatividade das EQA nem sempre coincide com as zonas em redor da estação.

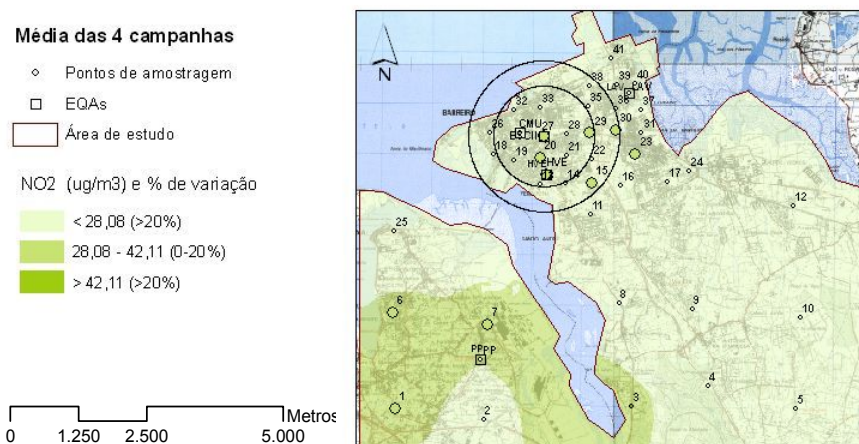
Na Figura 3.22 e na Figura 3.23 apresentam-se os mapas de representatividade para a EQA da Escavadeira e para os poluentes  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ , respectivamente. Numa primeira observação é facilmente constatável que esta EQA foi pouco representativa das concentrações medidas durante as campanhas. Para o  $\text{SO}_2$  e para a campanha em análise, esta EQA apenas foi representativa de 5 pontos de amostragem, dos quais apenas 2 se situam no interior da sua área em redor de 1 km de raio aos quais se adiciona um ponto na sua área de 1,5 km de raio. Em termos do mapa de interpolação das concentrações obtidas verifica-se que esta estação sobrestima as concentrações médias da área em estudo, uma vez esta área apresenta concentrações inferiores em 20% ou mais relativamente às registadas na Escavadeira.



**Figura 3.22: Representatividade da EQA da Escavadeira relativamente ao  $\text{SO}_2$**

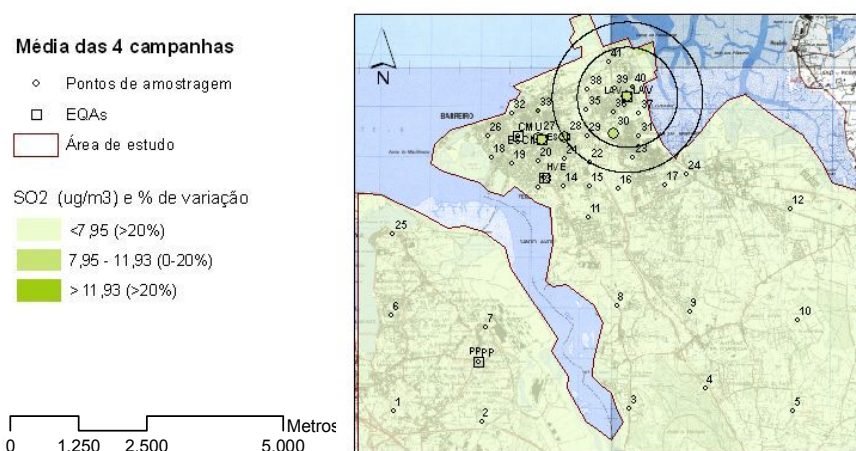


No caso do  $\text{NO}_2$  esta EQA foi representativa de dez dos locais de amostragem, dos quais metade se situam dentro da sua área em redor de 1,5 km de raio e três se situam dentro da sua área de 1 km de raio. Curiosamente, esta EQA foi representativa de três pontos situados em redor da estação de Paio Pires. A área em redor desta estação é também aquela que se apresenta dentro do intervalo de representatividade da EQA da Escavadeira, apresentando-se a restante área em estudo com concentrações inferiores em 20% ou mais. Os valores medidos nesta estação de qualidade do ar sobrestimam os obtidos na restante área de estudo.



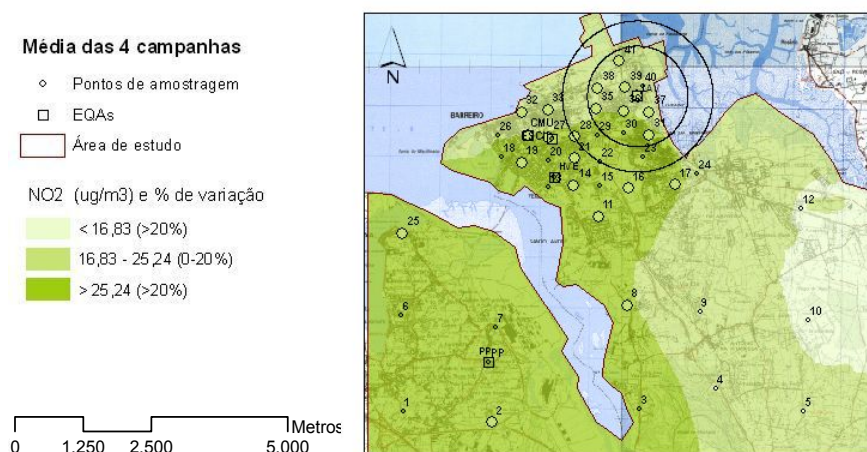
**Figura 3.23: Representatividade da EQA da Escavadeira relativamente ao  $\text{NO}_2$**

No que diz respeito ao Lavradio, observa-se que a representatividade desta EQA relativamente ao  $\text{SO}_2$  é bastante baixa (Figura 3.24), com apenas três pontos de amostragem a apresentarem concentrações com diferenças iguais ou inferiores a 20% relativamente às medidas no Lavradio. Em termos do mapa de interpolação das concentrações obtidas toda a área em estudo se apresenta com concentrações inferiores em 20% ou mais relativamente às registadas no Lavradio. Tal como na Escavadeira, as medições registadas nesta EQA sobrestimam as da área em estudo.



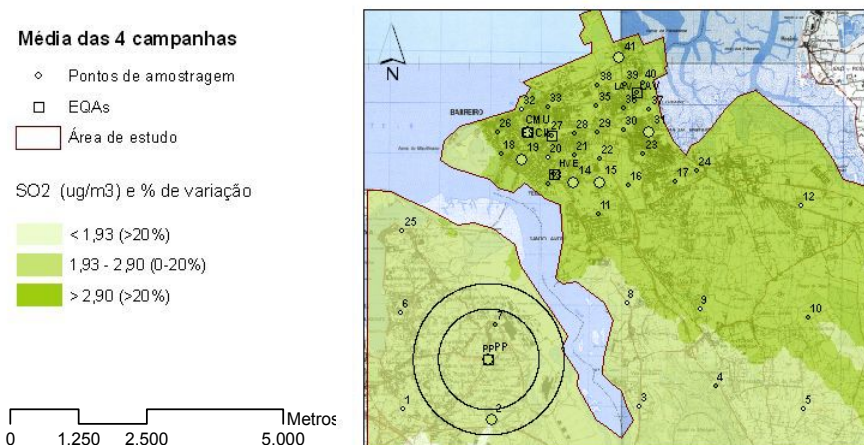
**Figura 3.24: Representatividade da EQA do Lavradio relativamente ao  $\text{SO}_2$**

No caso do  $\text{NO}_2$ , a representatividade da estação do Lavradio é significativamente maior. Esta EQA foi representativa de 21 dos pontos de amostragem, incluindo dois pontos no concelho do Seixal e grande parte dos locais de amostragem do concelho do Barreiro. Relativamente ao mapa de concentrações a EQA do Lavradio foi representativa da zona industrial do Barreiro e da uma área abrangendo o concelho da Moita e parte do concelho do Seixal. Esta EQA apresentou concentrações inferiores em 20% ou mais comparativamente com as zonas correspondentes à área mais urbana do Barreiro e ao concelho do Seixal. Uma pequena área situada na zona Oeste do concelho da Moita apresentou concentrações sobrestimadas pelos níveis medidos na EQA.



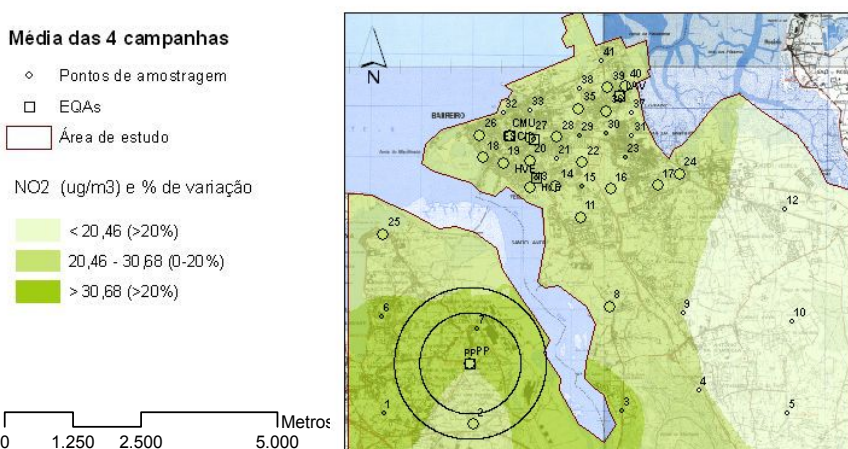
**Figura 3.25: Representatividade da EQA do Lavradio relativamente ao  $\text{NO}_2$**

Era expectável que a área de representatividade da EQA de Paio Pires fosse maior, uma vez que esta estação é classificada como sendo de fundo suburbano. Este facto confirmou-se quer para o  $\text{SO}_2$  (Figura 3.26) quer para o  $\text{NO}_2$  (Figura 3.27). No caso do  $\text{SO}_2$  esta estação foi representativa de quase todo o concelho do Seixal, incluindo dois pontos de amostragem situados no interior da sua área em redor de 1,5 km de raio e sete pontos de amostragem no concelho do Barreiro. Relativamente aos concelhos do Barreiro e da Moita, em que se verificaram os maiores níveis de  $\text{SO}_2$ , esta EQA subestimou as concentrações obtidas. A especificidade do concelho do Barreiro (com a presença de importantes fontes pontuais) não é avaliada de forma adequada pela EQA de Paio Pires.



**Figura 3.26: Representatividade da EQA de Paio Pires relativamente ao SO<sub>2</sub>**

A EQA de Paio Pires foi representativa para o NO<sub>2</sub> em praticamente todo o concelho do Barreiro, embora tenha subestimado os níveis registados na zona envolvente à própria estação de monitorização. Esta EQA foi representativa de 19 pontos de amostragem, incluindo um ponto no interior da sua área em redor de 1,5 km de raio. Por fim, verificou-se que os valores medidos nesta EQA sobrestimam os medidos no concelho da Moita.



**Figura 3.27: Representatividade da EQA de Paio Pires relativamente ao NO<sub>2</sub>**

Independentemente do poluente em análise, verifica-se que a EQA de Paio Pires apresenta uma representatividade superior às EQA do Lavradio e Escavadeira. Este facto é expectável uma vez que, sendo a estação de Paio Pires uma EQA de fundo, deverá ser o mais representativa possível da zona/aglomeração onde está implementada, ao contrário das EQA de influência industrial que, estando sujeitas predominantemente a fontes pontuais situadas nas proximidades, serão certamente representativas de uma área menor.

No entanto, é de realçar que nenhuma das EQA avaliadas se pode considerar como sendo representativa para a área em estudo, sobretudo ao nível de poluentes de origem maioritariamente industrial como o  $\text{SO}_2$ . De facto, é muito difícil avaliar a qualidade do ar em zonas industriais, não só devido ao facto das fontes pontuais originarem picos de concentrações que variam consoante o regime de laboração e eventuais problemas nos sistemas de tratamento de emissões gasosas, como também devido aos fenómenos locais como a direcção dos ventos predominantes, que fazem variar grandemente as concentrações medidas. No caso do  $\text{NO}_2$ , uma vez que as emissões deste poluente são mais difusas e acompanham a extensão das áreas urbanas, a representatividade de uma estação de monitorização, mesmo quando colocada em zonas de forte influência industrial, acaba por ser superior.

## 4 Conclusões

Tendo em conta que o principal objectivo deste trabalho foi a avaliação da distribuição espacial dos níveis de dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) numa área correspondendo sensivelmente ao concelho do Barreiro e parte dos concelhos do Seixal e da Moita, pode concluir-se que a realização de campanhas de monitorização com recurso a difusão molecular passiva permitiu obter de uma forma simples e eficiente, a distribuição destes poluentes em duas situações meteorológicas distintas (Verão e Inverno). Os resultados obtidos indicam também que o período de medição escolhido foi representativo de um ano completo. Relativamente ao método de medição utilizado, constatou-se que os valores obtidos apresentaram um coeficiente de variação algo elevado, sobretudo nas baixas concentrações. Este método é, contudo, apropriado para identificar zonas com maiores concentrações quando se pretende avaliar uma área relativamente extensa ou não coberta por uma rede de monitorização.

O método apresentou uma maior precisão para o  $\text{NO}_2$  do que para o  $\text{SO}_2$  devido ao facto dos níveis deste último poluente terem sido relativamente baixos, o que aumenta o erro associado às medições. Os valores de incerteza foram bastante elevados, o que traduz o afastamento algo significativo entre a avaliação efectuada com os tubos de difusão e os analisadores automáticos de referência. Todavia, os resultados estão de acordo com os níveis de incerteza encontrados noutras campanhas de tubos de difusão para estes poluentes efectuadas em Portugal. Verificou-se que os tubos de difusão apresentaram tendência para subestimar as concentrações de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , daí que tenha sido necessário efectuar uma extrapolação dos resultados obtidos tendo em conta os níveis registados pelos métodos de referência.

Com alguma segurança, é também possível avaliar através deste método a conformidade com a legislação vigente em termos de qualidade do ar. Tendo em conta que a base temporal das campanhas de medição não é directamente comparável com os valores-limite, tornou-se necessário extrapolar os valores obtidos nas campanhas, para os tornar comparáveis com os indicadores utilizados para verificar a conformidade com a legislação. Após a extrapolação destes dados, foi possível concluir que em termos gerais a área em estudo não parece apresentar problemas ao nível do  $\text{NO}_2$ , uma vez que nenhum dos pontos de amostragem apresentou valores que excedem os indicadores de cumprimento dos valores-limite (VL) de base horária e de base anual, mesmo nas zonas de maior densidade urbana e consequentemente de tráfego rodoviário mais intenso. Relativamente ao  $\text{SO}_2$  foram identificados duas situações de provável incumprimento devido à relativa proximidade destes dois pontos em relação às fontes industriais.

Uma das limitações desta metodologia prende-se com o facto de não permitir identificar situações pontuais de concentrações elevadas de  $\text{SO}_2$  uma vez que o método de difusão passiva permite obter apenas uma concentração média para o período total de exposição, e os níveis de fundo são



relativamente baixos. Apesar de pontualmente se verificar a ocorrência de elevadas concentrações de  $\text{SO}_2$  nas EQA próximas da zona industrial do Barreiro, estes picos tiveram normalmente curta duração (tal como se pôde observar nos perfis horários de concentrações registadas na Escavadeira e no Lavradio), o que faz com que tenham pouca influência na média semanal. A análise dos dados registados nas quatro EQA da área em estudo (Escavadeira, Lavradio, Hospital Velho e Paio Pires) permitiu concluir que não se registaram quaisquer excedências aos valores-limite legislados durante o período em análise. Os níveis relativamente baixos de concentração destes poluentes reflectiram-se nas medições dos tubos de difusão. A medição com difusores passivos é no entanto bastante útil para avaliar níveis de concentração ao longo de um período relativamente alargado de tempo, e para identificar *hotspots*, em que as concentrações de poluentes sejam susceptíveis de ser constantemente elevadas. A identificação desses pontos críticos podem ajudar a avaliar a qualidade do ar e para a execução adequada de planos de acção, em especial em locais onde coexistem poluição industrial e urbana.

Regra geral, os resultados obtidos no âmbito deste trabalho indicam que as concentrações medidas foram substancialmente inferiores aos níveis previstos na legislação, sendo que as maiores concentrações foram identificadas na vizinhança próxima das fontes de emissão. A análise dos mapas de concentrações obtidos por interpolação geoestatística permitiu perceber que as zonas próximas da área industrial do Barreiro apresentam níveis de  $\text{SO}_2$  mais elevados do que a restante área em estudo, quer durante o Inverno, quer durante o Verão. Estes resultados foram consistentes com a localização das principais fontes pontuais. Para a distribuição de concentrações obtida também contribuiu o regime de ventos registado em cada campanha de medição, sobretudo durante as primeiras semanas de medição de Inverno e de Verão em que os ventos foram predominantemente calmos. As concentrações de  $\text{NO}_2$  mais elevadas foram registadas nos locais com maiores densidades populacionais e também um maior nível de tráfego rodoviário, como a zona central do Barreiro e também nas zonas urbanas do Seixal. A influência industrial nas concentrações deste poluente foi pouco significativa quando comparada com as fontes em linha, até porque os níveis observados junto às fontes pontuais não foram regra geral muito elevados.

A análise dos parâmetros meteorológicos registados durante a campanha foi um factor essencial na análise dos resultados obtidos. Neste aspecto, o conhecimento acerca dos regimes de vento predominantes durante cada semana de medição permitiu explicar grande parte da distribuição espacial dos poluentes medidos, sobretudo o  $\text{SO}_2$ , uma vez que este poluente tem fontes de emissão mais circunscritas.

Em termos de avaliação das áreas de representatividade, verifica-se que as estações industriais presentes no Barreiro são pouco representativas, sobretudo no que diz respeito ao  $\text{SO}_2$ . Em geral, e tal como esperado, a estação de fundo suburbano de Paio Pires apresentou uma representatividade mais elevada relativamente às de influência industrial. A representatividade das estações não reflecte, na prática, uma circunferência, já que por vezes as EQA são representativas de pontos situados a

alguma distância, e tal não se verifica para os pontos situados num raio de 1 a 1,5 km. A análise especial efectuada revelou maiores áreas de representatividade para o NO<sub>2</sub> para qualquer uma das EQA avaliadas.

Seria interessante efectuar a avaliação dos níveis de qualidade do ar no concelho do Barreiro numa estação de fundo urbano, de forma a ter-se uma ideia mais concreta dos níveis de exposição da população em geral (e não apenas aquela que vive próximo das zonas industriais) aos poluentes SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>.





## 5 Referências Bibliográficas

- AEA (2006), sítio da AEA Energy & Environment – <http://www.aea-energy-and-environment.co.uk/> [acedido em Dezembro de 2006]
- AEAT (2006). *NO2 Diffusion Tubes for LAQM: Guidance Note for Local Authorities*. AEAT/ENV/R/2140/Issue 1. Março de 2006.
- Agência Portuguesa do Ambiente (2006). *Alocação especial de emissões em 2003*. Novembro de 2006
- AIRAQ (2006) *Evaluation de la Qualité de l'Air a Villeneuve-sur-Lot*. Réseau de Surveillance de la Qualité de l'Air en Aquitaine. Março de 2006.
- APA, (2008). Base de dados sobre qualidade do ar – disponível em <http://www.qualar.org> [acedido em Fevereiro de 2008]
- Bhanarkar, A.D., Goyal, S.K., Sivacoumar, R., Chalapati Rao, C.V. (2005) Assessment of contribution of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> from different sources in Jamshedpur region, Índia. *Atmospheric Environment*, **39** (40) pp. 7745–7760
- Sítio da Câmara Municipal do Barreiro – <http://www.cm-barreiro.pt> [acedido em Dezembro de 2006]
- CCDDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2006). *Campanhas de Avaliação da qualidade do ar: NO<sub>2</sub> SO<sub>2</sub> O<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 2001-2002*. Lisboa, 2006 (relatório não publicado)
- CCDDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2005). *Planos e Programas para a Melhoria da Qualidade do Ar na Região de Lisboa e Vale do Tejo*. Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo. Lisboa. Junho de 2005. - disponível em <http://www.ccdr-lvt.pt>
- CCDDR-LVT e DCEA – FCT/UNL (2006). *Avaliação da Qualidade do Ar na Área Industrial do Barreiro*. Lisboa, Dezembro de 2006 (relatório não publicado)
- CCDDR-LVT e Inventar (2006). *Inventário de Emissões Atmosféricas da Região de Lisboa e Vale do Tejo 2000-2001*. Lisboa, Dezembro de 2006
- Comissão Europeia (2000). Directiva n.º 2000/69/CE do Conselho, de 16 de Dezembro relativa aos valores-limite para o benzeno e o monóxido de carbono no ar ambiente, Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 313 (1996), pp. 12-21.
- Comissão Europeia (1999). Directiva n.º 1999/30/CE do Conselho, de 22 de Abril, relativa a valores-limite para o dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão e chumbo no ar ambiente, Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 163 (1999), pp. 41-60.

- Comissão Europeia (1997). *Position Paper on Air Quality: nitrogen dioxide*. Novembro de 1997
- Comissão Europeia (1997a). *SO<sub>2</sub> Position Paper*. Novembro de 1997
- Comissão Europeia (1996). Directiva n.º 96/62/CE do Conselho, de 27 de Setembro relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* L 296 (1996), pp. 55-63.
- Costabile, F., Bertoni, G., De Santis, F., Wanga, F., Weiminb, H., Fenglei, L., Allegrini, I. (2006). A preliminary assessment of major air pollutants in the city of Suzhou, China. *Atmospheric Environment* **40** (2006) pp.6380–6395
- Diário da República (2002). Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril. Nº 89, pp. 3711-3722
- De Santis, F., Fino, A., Menichelli, S., Vazzana, C., Allegrini, I. (2003). Monitoring the air quality around an oil refinery through the use of diffusive sampling. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378** (3) pp.782-788.
- DGA e DCEA - FCT/UNL (2001a) *Campanha de avaliação das concentrações de dióxido de azoto e de dióxido de enxofre em Portugal* (Julho de 2000). MAOT / DGA – Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território / Direcção Geral do Ambiente e UNL / FCT / DCEA - Universidade Nova de Lisboa / Faculdade de Ciências e Tecnologia / Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Janeiro de 2001.
- DGA e DCEA - FCT/UNL (2001b) *Campanhas para a avaliação preliminar da qualidade do ar em Portugal – NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> – Tubos de difusão*. MAOT / DGA – Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território / Direcção Geral do Ambiente e UNL / FCT / DCEA - Universidade Nova de Lisboa / Faculdade de Ciências e Tecnologia / Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Dezembro de 2001.
- DRAOT-LVT– *A Avaliação e Gestão da Qualidade do Ar Ambiente, - Metodologia Proposta para a Avaliação Preliminar de acordo com a nova legislação*. Lisboa, 2000. (Relatório não publicado).
- Fenger, J. (1999). Urban air quality. *Atmospheric Environment* **33** (29) pp. 4877-4900
- Ferm, M. e Svanberg, P.-A. (1998). Cost-efficient technique for urban and background measurements of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. *Atmospheric Environment* **32** (8), pp. 1377-1381
- Hadley, A., Toumi R. (2003). Assessing changes to the probability distribution of sulphur dioxide in the UK using a lognormal model. *Atmospheric Environment* **37** (11) pp. 1461–1474
- Hangartner, M., (2001). Influence of Meteorological Factors on the Performance of Diffusive Samplers. *Conference Proceedings of International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling*. Montpellier, França. 26 – 28 Setembro 2001.

- IIASA (2005). *Baseline Scenarios for the Clean Air for Europe (CAFE) Programme. Final report*. Laxenburg, February 2005
- INE (1981). *Recenseamento Geral da População - Censos 1981*. Instituto Nacional de Estatística.
- INE (1991). *Recenseamento Geral da População e da Habitação - Censos 1991*. Instituto Nacional de Estatística.
- INE (2001). *Recenseamento Geral da População e da Habitação - Censos 2001*. Instituto Nacional de Estatística.
- Kaushik, C.P., Ravindra, K., Yadav, K., Mehta, S., Haritash, A.K. (2006). Assessment of ambient air quality in urban centres of Haryana (India) in relation to different anthropogenic activities and health risks. *Environmental Monitoring and Assessment* **122** (1-3) pp. 27-40
- Larssen, S., Sluyter, R., Helmis, C. (1999) *Criteria for EUROAIRNET – The EEA air Quality Monitoring and Information Network*. Technical Report n.º12. European Environment Agency. Copenhagen.
- Low Emission Zone in Europe Network (2008). *European Low Emission Zones in Europe*. Disponível em <http://www.lowemissionzones.eu/> [acedido em Fevereiro de 2008]
- Mirasgedis, S., Hontou, V., Georgopoulou, E., Sarafidis, Y., Gakis, N., Lalas, D.P., Loukatos A., Gargoulas, N., Mentzis, A., Economidis, D., Triantafilopoulos, T., Korizi K. e Mavrotas, G. (2008). Environmental damage costs from airborne pollution of industrial activities in the greater Athens, Greece area and the resulting benefits from the introduction of BAT. *Environmental Impact Assessment Review*. **28** (1) pp. 39-56
- Radiello (2006), sítio da Fondazione Salvatore Maugeri – <http://www.fsm.it> [acedido em Dezembro de 2006]
- Seinfeld, J.H. e Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York.
- Tente, H. (2005). *Impacte das partículas em suspensão sobre a saúde humana: uma abordagem multidisciplinar para a cidade de Lisboa*. Proposta de dissertação de Mestrado; Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro Universidade de Aveiro.
- Van Aalst R, Edwards L, Pulles T, De Saeger E, Tombrou M, Tonnesen D (1999) *Guidance report on preliminary Assessment under EC air quality directives*. European Environment Agency, Technical Report No. 11. – disponível em <http://reports.eea.eu.int/>
- WBK & Associates (2003). *Sulphur Dioxide: Environmental Effects, Fate and Behaviour*. Edmonton, Março de 2003
- Wikipédia (2008). *Industrial Revolution* [online]. Disponível em

<http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Cottonopolis1.jpg> [acedido em Fevereiro de 2008]

- Yuval e Broday, D. M. (2006). High resolution spatial patterns of long-term mean air pollutants concentrations in Haifa Bay area. *Atmospheric Environment* **40** pp. 3653-3664

## **Anexo I - Dados relativos à campanha de Inverno**

| Ponto | Latitude | Longitude | Colocação  |       | Recolha    |       | Colocação  |       | Recolha    |       |
|-------|----------|-----------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| 1     | 115667,0 | 183171,6  | 23-02-2006 | 19:30 | 02-03-2006 | -     | 02-03-2006 | 18:35 | 09-03-2006 | 15:45 |
| 2     | 117422,8 | 182937,9  | 23-02-2006 | 18:35 | 02-03-2006 | 17:50 | 02-03-2006 | 17:50 | 09-03-2006 | 15:05 |
| 3     | 120369,0 | 183219,2  | 23-02-2006 | 18:25 | 02-03-2006 | 17:40 | 02-03-2006 | 17:40 | 09-03-2006 | 14:55 |
| 4     | 121876,5 | 183605,1  | 23-02-2006 | 17:50 | 02-03-2006 | 17:10 | 02-03-2006 | 17:10 | 09-03-2006 | 14:30 |
| 5     | 123627,2 | 183158,3  | 23-02-2006 | 17:35 | 02-03-2006 | 17:05 | 02-03-2006 | 17:05 | 09-03-2006 | 14:25 |
| 6     | 115624,9 | 185068,0  | 23-02-2006 | 19:20 | 02-03-2006 | 18:25 | 02-03-2006 | 18:25 | 09-03-2006 | 15:35 |
| 7     | 117509,7 | 184831,0  | 23-02-2006 | 19:00 | 02-03-2006 | 18:10 | 02-03-2006 | 18:10 | 09-03-2006 | 15:20 |
| 8     | 120114,2 | 185261,7  | 23-02-2006 | 18:10 | 02-03-2006 | 17:30 | 02-03-2006 | 17:30 | 09-03-2006 | 14:45 |
| 9     | 121570,7 | 185128,8  | 23-02-2006 | 18:00 | 02-03-2006 | 17:25 | 02-03-2006 | 17:25 | 09-03-2006 | 14:40 |
| 10    | 123715,2 | 184961,5  | 23-02-2006 | 17:20 | 02-03-2006 | 16:15 | 02-03-2006 | 16:15 | 09-03-2006 | 14:15 |
| 11    | 119553,6 | 187029,9  | 23-02-2006 | 13:20 | 02-03-2006 | 12:30 | 02-03-2006 | 12:30 | 09-03-2006 | 11:15 |
| 12    | 123584,2 | 187183,9  | 23-02-2006 | 17:10 | 02-03-2006 | 16:00 | 02-03-2006 | 16:00 | 09-03-2006 | 14:05 |
| 13    | 118556,5 | 187606,6  | 23-02-2006 | 13:05 | 02-03-2006 | 12:10 | 02-03-2006 | 12:10 | 09-03-2006 | 11:00 |
| 14    | 119057,2 | 187648,9  | 23-02-2006 | 13:10 | 02-03-2006 | 12:15 | 02-03-2006 | 12:15 | 09-03-2006 | -     |
| 15    | 119567,4 | 187644,1  | 23-02-2006 | 13:15 | 02-03-2006 | 12:20 | 02-03-2006 | 12:20 | 09-03-2006 | 11:10 |
| 16    | 120142,2 | 187587,6  | 23-02-2006 | 13:30 | 02-03-2006 | 12:40 | 02-03-2006 | 12:40 | 09-03-2006 | 11:25 |
| 17    | 121068,3 | 187657,9  | 23-02-2006 | 17:00 | 02-03-2006 | 15:55 | 02-03-2006 | 15:55 | 09-03-2006 | 13:55 |
| 18    | 117611,7 | 188203,9  | 23-02-2006 | 16:00 | 02-03-2006 | 14:50 | 02-03-2006 | 14:50 | 09-03-2006 | 12:45 |
| 19    | 118022,9 | 188103,9  | 23-02-2006 | 16:05 | 02-03-2006 | 14:55 | 02-03-2006 | 14:55 | 09-03-2006 | 13:05 |
| 20    | 118546,6 | 188148,0  | 23-02-2006 | 12:40 | 02-03-2006 | 12:05 | 02-03-2006 | 12:05 | 09-03-2006 | 10:35 |
| 21    | 119067,2 | 188177,1  | 23-02-2006 | 12:35 | 02-03-2006 | 12:00 | 02-03-2006 | 12:00 | 09-03-2006 | 10:30 |
| 22    | 119571,8 | 188108,3  | 23-02-2006 | 12:25 | 02-03-2006 | 11:50 | 02-03-2006 | 11:50 | 09-03-2006 | 10:25 |
| 23    | 120445,2 | 188209,1  | 23-02-2006 | 14:10 | 02-03-2006 | 12:50 | 02-03-2006 | 12:50 | 09-03-2006 | 11:30 |
| 24    | 121500,8 | 187890,9  | 23-02-2006 | 16:55 | 02-03-2006 | 15:50 | 02-03-2006 | 15:50 | 09-03-2006 | 13:50 |
| 25    | 115653,3 | 186687,6  | 23-02-2006 | 19:10 | 02-03-2006 | 18:20 | 02-03-2006 | 18:20 | 09-03-2006 | 15:30 |
| 26    | 117551,8 | 188642,7  | 23-02-2006 | 16:40 | 02-03-2006 | 15:30 | 02-03-2006 | 15:30 | 09-03-2006 | 13:25 |
| 27    | 118558,8 | 188592,1  | 23-02-2006 | 12:06 | 02-03-2006 | 11:35 | 02-03-2006 | 11:35 | 09-03-2006 | 10:10 |
| 28    | 119072,3 | 188608,3  | 23-02-2006 | 12:15 | 02-03-2006 | 11:40 | 02-03-2006 | 11:40 | 09-03-2006 | 10:15 |
| 29    | 119531,7 | 188631,0  | 23-02-2006 | 12:18 | 02-03-2006 | -     | 02-03-2006 | 11:45 | 09-03-2006 | 10:20 |
| 30    | 120040,6 | 188690,2  | 23-02-2006 | 15:00 | 02-03-2006 | 13:35 | 02-03-2006 | 13:35 | 09-03-2006 | 12:10 |
| 31    | 120564,5 | 188649,2  | 23-02-2006 | 14:20 | 02-03-2006 | 13:00 | 02-03-2006 | 13:00 | 09-03-2006 | 11:40 |
| 32    | 118016,4 | 189105,5  | 23-02-2006 | 15:40 | 02-03-2006 | 14:35 | 02-03-2006 | 14:35 | 09-03-2006 | 12:35 |
| 33    | 118541,1 | 189144,6  | 23-02-2006 | 15:35 | 02-03-2006 | -     | 02-03-2006 | 14:30 | 09-03-2006 | 12:30 |
| 35    | 119515,8 | 189167,4  | 23-02-2006 | 15:10 | 02-03-2006 | 13:40 | 02-03-2006 | 13:40 | 09-03-2006 | 12:15 |
| 36    | 120048,6 | 189120,3  | 23-02-2006 | 14:55 | 02-03-2006 | 13:30 | 02-03-2006 | 13:30 | 09-03-2006 | 12:05 |
| 37    | 120562,7 | 189096,5  | 23-02-2006 | 14:25 | 02-03-2006 | 13:05 | 02-03-2006 | 13:05 | 09-03-2006 | 11:45 |
| 38    | 119538,6 | 189569,4  | 23-02-2006 | 15:20 | 02-03-2006 | 13:45 | 02-03-2006 | 13:45 | 09-03-2006 | 12:20 |
| 39    | 120072,1 | 189589,4  | 23-02-2006 | 14:50 | 02-03-2006 | 13:25 | 02-03-2006 | 13:25 | 09-03-2006 | 12:00 |
| 40    | 120422,5 | 189618,1  | 23-02-2006 | 14:45 | 02-03-2006 | 13:20 | 02-03-2006 | 13:20 | 09-03-2006 | 11:55 |
| 41    | 119952,9 | 190108,8  | 23-02-2006 | 15:25 | 02-03-2006 | 14:20 | 02-03-2006 | 14:20 | 09-03-2006 | 12:25 |
| CMU   | 118139,1 | 188638,1  | 23-02-2006 | 15:50 | 02-03-2006 | 14:40 | 02-03-2006 | 14:40 | 09-03-2006 | 12:40 |
| ESCII | 118620,7 | 188572,5  | 23-02-2006 | 11:50 | 02-03-2006 | 11:25 | 02-03-2006 | 11:25 | 09-03-2006 | 10:50 |
| HVE   | 118672,5 | 187807,6  | 23-02-2006 | 16:10 | 02-03-2006 | 15:10 | 02-03-2006 | 15:10 | 09-03-2006 | 13:35 |

---

|     |          |          |                  |                  |                  |                  |
|-----|----------|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| LAV | 120322,6 | 189417,9 | 23-02-2006 14:35 | 02-03-2006 13:10 | 02-03-2006 13:10 | 09-03-2006 11:50 |
| PP  | 117366,2 | 184150,0 | 23-02-2006 18:45 | 02-03-2006 18:00 | 02-03-2006 18:00 | 09-03-2006 15:15 |

---





## **Anexo II - Dados relativos à campanha de Verão**

| Ponto | Latitude | Longitude | Colocação        | Recolha          | Colocação        | Recolha          |
|-------|----------|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1     | 115667,0 | 183171,6  | 12-07-2006 18:35 | 19-07-2006 16:45 | 19-07-2005 16:45 | 26-07-2006 15:45 |
| 2     | 117422,8 | 182937,9  | 12-07-2006 17:45 | 19-07-2006 15:45 | 19-07-2005 15:45 | 26-07-2006 15:05 |
| 3     | 120369,0 | 183219,2  | 12-07-2006 17:20 | 19-07-2006 15:30 | 19-07-2005 15:30 | 26-07-2006 14:55 |
| 4     | 121876,5 | 183605,1  | 12-07-2006 16:55 | 19-07-2006 15:10 | 19-07-2005 15:10 | 26-07-2006 14:35 |
| 5     | 123627,2 | 183158,3  | 12-07-2006 16:45 | 19-07-2006 15:00 | 19-07-2005 15:00 | 26-07-2006 14:27 |
| 6     | 115624,9 | 185068,0  | 12-07-2006 18:10 | 19-07-2006 16:35 | 19-07-2005 16:35 | 26-07-2006 15:35 |
| 7     | 117509,7 | 184831,0  | 12-07-2006 17:30 | 19-07-2006 16:10 | 19-07-2005 16:10 | 26-07-2006 15:20 |
| 8     | 120114,2 | 185261,7  | 12-07-2006 17:10 | 19-07-2006 15:25 | 19-07-2005 15:25 | 26-07-2006 14:50 |
| 9     | 121570,7 | 185128,8  | 12-07-2006 17:05 | 19-07-2006 15:20 | 19-07-2005 15:20 | 26-07-2006 14:45 |
| 10    | 123715,2 | 184961,5  | 12-07-2006 16:35 | 19-07-2006 14:55 | 19-07-2005 14:55 | 26-07-2006 14:20 |
| 11    | 119553,6 | 187029,9  | 12-07-2006 12:30 | 19-07-2006 11:10 | 19-07-2005 11:10 | 26-07-2006 11:00 |
| 12    | 123584,2 | 187183,9  | 12-07-2006 16:15 | 19-07-2006 14:40 | 19-07-2005 14:40 | 26-07-2006 14:10 |
| 13    | 118556,5 | 187606,6  | 12-07-2006 12:10 | 19-07-2006 10:55 | 19-07-2005 10:55 | 26-07-2006 10:50 |
| 14    | 119057,2 | 187648,9  | 12-07-2006 12:15 | 19-07-2006 11:00 | 19-07-2005 11:00 | 26-07-2006 10:55 |
| 15    | 119567,4 | 187644,1  | 12-07-2006 12:20 | 19-07-2006 11:05 | 19-07-2005 11:05 | 26-07-2006 10:57 |
| 16    | 120142,2 | 187587,6  | 12-07-2006 12:40 | 19-07-2006 11:25 | 19-07-2005 11:25 | 26-07-2006 11:10 |
| 17    | 121068,3 | 187657,9  | 12-07-2006 16:10 | 19-07-2006 14:35 | 19-07-2005 14:35 | 26-07-2006 14:03 |
| 18    | 117611,7 | 188203,9  | 12-07-2006 15:05 | 19-07-2006 13:55 | 19-07-2005 13:55 | 26-07-2006 13:10 |
| 19    | 118022,9 | 188103,9  | 12-07-2006 15:15 | 19-07-2006 14:00 | 19-07-2005 14:00 | 26-07-2006 13:15 |
| 20    | 118546,6 | 188148,0  | 12-07-2006 12:05 | 19-07-2006 10:45 | 19-07-2005 10:45 | 26-07-2006 10:45 |
| 21    | 119067,2 | 188177,1  | 12-07-2006 11:55 | 19-07-2006 10:40 | 19-07-2005 10:40 | 26-07-2006 10:40 |
| 22    | 119571,8 | 188108,3  | 12-07-2006 11:50 | 19-07-2006 10:37 | 19-07-2005 10:37 | 26-07-2006 10:35 |
| 23    | 120445,2 | 188209,1  | 12-07-2006 12:50 | 19-07-2006 11:30 | 19-07-2005 11:30 | 26-07-2006 11:20 |
| 24    | 121500,8 | 187890,9  | 12-07-2006 16:00 | 19-07-2006 14:30 | 19-07-2005 14:30 | 26-07-2006 14:00 |
| 25    | 115653,3 | 186687,6  | 12-07-2006 18:00 | 19-07-2006 16:25 | 19-07-2005 16:25 | 26-07-2006 15:25 |
| 26    | 117551,8 | 188642,7  | 12-07-2006 15:35 | 19-07-2006 14:10 | 19-07-2005 14:10 | 26-07-2006 13:30 |
| 27    | 118558,8 | 188592,1  | 12-07-2006 11:35 | 19-07-2006 10:25 | 19-07-2005 10:25 | 26-07-2006 10:20 |
| 28    | 119072,3 | 188608,3  | 12-07-2006 11:40 | 19-07-2006 10:30 | 19-07-2005 10:30 | 26-07-2006 10:25 |
| 29    | 119531,7 | 188631,0  | 12-07-2006 11:45 | 19-07-2006 10:35 | 19-07-2005 10:35 | 26-07-2006 10:30 |
| 30    | 120040,6 | 188690,2  | 12-07-2006 14:35 | 19-07-2006 12:15 | 19-07-2005 12:15 | 26-07-2006 11:50 |
| 31    | 120564,5 | 188649,2  | 12-07-2006 12:55 | 19-07-2006 11:40 | 19-07-2005 11:40 | 26-07-2006 11:25 |
| 32    | 118016,4 | 189105,5  | 12-07-2006 14:55 | 19-07-2006 13:45 | 19-07-2005 13:45 | 26-07-2006 12:50 |
| 33    | 118541,1 | 189144,6  | 12-07-2006 14:50 | 19-07-2006 13:40 | 19-07-2005 13:40 | 26-07-2006 12:45 |
| 35    | 119515,8 | 189167,4  | 12-07-2006 14:40 | 19-07-2006 12:20 | 19-07-2005 12:20 | 26-07-2006 11:55 |
| 36    | 120048,6 | 189120,3  | 12-07-2006 14:30 | 19-07-2006 12:10 | 19-07-2005 12:10 | 26-07-2006 11:45 |
| 37    | 120562,7 | 189096,5  | 12-07-2006 14:25 | 19-07-2006 11:45 | 19-07-2005 11:45 | 26-07-2006 11:30 |
| 38    | 119538,6 | 189569,4  | 12-07-2006 14:00 | 19-07-2006 12:25 | 19-07-2005 12:25 | 26-07-2006 12:05 |
| 39    | 120072,1 | 189589,4  | 12-07-2006 14:20 | 19-07-2006 12:05 | 19-07-2005 12:05 | 26-07-2006 11:43 |
| 40    | 120422,5 | 189618,1  | 12-07-2006 14:15 | 19-07-2006 12:00 | 19-07-2005 12:00 | 26-07-2006 11:40 |
| 41    | 119952,9 | 190108,8  | 12-07-2006 14:05 | 19-07-2006 12:30 | 19-07-2005 12:30 | 26-07-2006 12:00 |
| CMU   | 118139,1 | 188638,1  | 12-07-2006 15:45 | 19-07-2006 13:50 | 19-07-2005 13:50 | 26-07-2006 13:05 |
| ESCII | 118620,7 | 188572,5  | 12-07-2006 11:30 | 19-07-2006 10:20 | 19-07-2005 10:20 | 26-07-2006 10:10 |

---

|     |          |          |                  |                  |                  |                  |
|-----|----------|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| HVE | 118672,5 | 187807,6 | 12-07-2006 15:20 | 19-07-2006 14:05 | 19-07-2005 14:05 | 26-07-2006 13:45 |
| LAV | 120322,6 | 189417,9 | 12-07-2006 14:10 | 19-07-2006 11:55 | 19-07-2005 11:55 | 26-07-2006 11:35 |
| PP  | 117366,2 | 184150,0 | 12-07-2006 17:35 | 19-07-2006 15:55 | 19-07-2005 15:55 | 26-07-2006 15:15 |

---



## **Anexo III - Valores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> registados nas campanhas**

| Local | Inverno         |          |                 |          | Verão           |          |                 |          |
|-------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
|       | NO <sub>2</sub> |          | SO <sub>2</sub> |          | NO <sub>2</sub> |          | SO <sub>2</sub> |          |
|       | Semana 1        | Semana 2 | Semana 1        | Semana 2 | Semana 1        | Semana 2 | Semana 1        | Semana 2 |
| 1     |                 | 14,8     |                 | 0,4      | 22,7            | 10,2     | 1,7             | 0,3      |
| 2     | 12,2            | 6,7      | 0,4             | 0,9      | 13,2            | 6,0      | 5,3             | 0,3      |
| 3     | 17,6            | 5,7      | 2,6             | 0,4      | 15,7            | 11,3     | 2,4             | 1,3      |
| 4     | 11,8            | 1,6      | 0,4             | 0,4      | 9,3             | 7,2      | 2,9             | 0,3      |
| 5     | 25,6            | 6,4      | 6,9             | 0,4      | 13,8            | 11,3     | 0,8             | 0,3      |
| 6     | 16,8            |          | 1,9             |          | 12,7            | 8,7      | 1,4             | 0,9      |
| 7     | 27,6            | 12,7     | 2,5             | 0,4      | 20,8            | 17,9     | 1,7             | 1,4      |
| 8     | 18,2            | 12,7     | 3,6             | 0,4      | 13,4            | 9,3      | 2,1             | 2,9      |
| 9     | 17              | 14,5     | 3,6             | 5,7      | 14,2            | 6,0      | 2,1             | 2,0      |
| 10    | 11              | 11,0     | 1,2             | 5,5      | 22,7            | 9,8      | 0,8             | 0,3      |
| 11    | 17,4            | 10,4     | 2,6             | 0,4      | 16,6            | 7,6      | 1,9             | 0,3      |
| 12    | 15,8            | 7,4      | 1,8             | 0,4      | 16,6            | 7,9      | 2,2             | 0,3      |
| 13    | 12,6            | 11,7     | 0,4             | 0,4      | 22,7            | 13,4     | 0,3             | 1,4      |
| 14    | 9,9             | 2,7      | 2,7             | 0,4      | 18,9            | 9,3      | 2,1             | 0,9      |
| 15    | 18,2            | 10,5     | 2,1             | 0,4      | 14,5            | 10,8     | 3,2             | 2,1      |
| 16    | 23,7            | 12,3     | 3,6             | 2,7      | 20,8            | 14,5     | 3,2             | 3,9      |
| 17    | 8,5             | 13,7     | 3               | 4,6      | 22,7            | 10,6     | 0,3             | 0,3      |
| 18    | 8,7             | 12,5     | 0,4             | 0,4      | 18,9            | 7,6      | 0,3             | 0,3      |
| 19    | 12,2            | 7,6      | 0,4             | 0,4      | 24,6            | 10,2     | 5,5             | 1,0      |
| 20    | 21,7            | 8,4      | 7,1             | 0,4      | 15,7            | 6,4      | 2,6             | 4,5      |
| 21    | 17,6            | 4,1      | 10,7            | 0,4      | 16,8            | 9,8      | 3,4             | 1,0      |
| 22    |                 | 14,3     |                 | 0,4      | 26,4            | 7,0      | 3,7             | 1,4      |
| 23    | 19,3            | 16,1     | 1,7             | 0,4      | 26,4            | 24,6     | 1,0             | 0,3      |
| 24    | 23,7            | 9,0      | 5,8             | 1,9      | 24,6            | 11,9     | 3,2             | 5,3      |
| 25    | 17              | 3,1      | 3               | 0,4      | 13,0            | 9,8      | 0,7             | 0,3      |
| 26    | 14,2            | 9,8      | 0,7             | 0,4      | 11,0            | 6,2      | 0,9             | 0,3      |
| 27    |                 | 4,1      |                 | 1,9      | 18,5            | 8,3      | 1,9             | 14,0     |
| 28    | 12,4            | 10,2     | 4,4             | 2,6      | 17,6            | 9,6      | 2,4             | 1,2      |
| 29    | 8,3             | 13,7     | 5,8             | 2,5      | 18,3            | 10,2     | 2,2             | 3,2      |
| 30    | 14,6            | 11,8     | 6,3             | 0,4      | 12,1            | 6,6      | 0,3             | 0,3      |
| 31    | 13,4            | 2,7      | 2,1             | 0,4      | 20,8            | 4,2      | 5,3             | 0,9      |
| 32    | 14,4            | 13,3     | 8               | 0,8      | 15,5            | 7,9      | 2,2             | 1,2      |
| 33    | 5,3             | 2,0      | 0,4             | 0,4      | 14,0            | 13,8     | 3,2             | 2,6      |
| 35    | 13,2            | 15,9     | 8               | 10,1     | 18,7            | 6,8      | 3,2             | 0,3      |
| 36    | 12,2            | 10,0     | 2,4             | 1,4      | 18,1            | 4,7      | 1,7             | 0,3      |
| 37    | 10,7            | 6,8      | 0,4             | 0,4      | 9,3             | 9,3      | 1,3             | 0,3      |
| 38    | 19,7            | 12,1     | 2,3             | 0,4      | 18,9            | 13,0     | 0,3             | 0,3      |
| 39    | 19,7            | 10,2     | 2,2             | 0,7      | 20,8            | 15,7     | 1,6             | 1,6      |
| 40    | 16              | 11,4     | 0,4             | 1,0      | 14,0            | 8,5      | 1,7             | 0,3      |
| 41    | 14,4            | 8,8      | 2,2             | 0,4      | 8,5             | 6,6      | 0,3             | 0,3      |
| CMU   | 19,6            | 13,9     | 4,6             | 4,8      | 22,1            | 15,4     | 3,4             | 5,6      |
| ESCII | 17,2            | 8,4      | 2,2             | 0,4      | 20,7            | 8,2      | 2,3             | 0,3      |
| HVE   | 17,2            | 11,0     | 5,5             | 10,4     | 11,5            | 6,8      | 1,6             | 0,3      |
| LAV   | 19,7            | 14,9     | 5,2             | 1,8      | 20,8            | 9,8      | 0,3             | 0,3      |

---

|    |      |     |     |     |      |     |     |     |
|----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| PP | 13,2 | 6,9 | 1,8 | 0,4 | 20,8 | 7,2 | 2,0 | 0,3 |
|----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|

---

**Nota:** Considerou-se que as medições de SO<sub>2</sub> realizadas no Inverno cujos resultados foram inferiores ao LQ correspondem a uma concentração no ar ambiente de 0,4 µg/m<sup>3</sup> e todas as medições de SO<sub>2</sub> realizadas no Verão cujos resultados foram inferiores ao LQ correspondem a uma concentração no ar ambiente de 0,3 µg/m<sup>3</sup>





## **Anexo IV - Valores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> registados nas campanhas, após extrapolação**

| Local | Inverno         |          |                 |          | Verão           |          |                 |          |
|-------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
|       | NO <sub>2</sub> |          | SO <sub>2</sub> |          | NO <sub>2</sub> |          | SO <sub>2</sub> |          |
|       | Semana 1        | Semana 2 | Semana 1        | Semana 2 | Semana 1        | Semana 2 | Semana 1        | Semana 2 |
| 1     | -               | 28,29    | -               | 0,27     | 46,21           | 17,86    | 3,37            | 0,03     |
| 2     | 30,56           | 11,51    | 3,61            | 0,27     | 32,37           | 12,64    | 4,56            | 0,03     |
| 3     | 38,50           | 31,24    | 3,37            | 0,27     | 54,60           | 50,52    | 1,70            | 0,03     |
| 4     | 6,74            | 0,00     | 0,27            | 0,27     | 26,48           | 26,02    | 6,95            | 5,52     |
| 5     | 18,99           | 10,15    | 0,27            | 0,27     | 15,82           | 15,82    | 2,41            | 0,03     |
| 6     | 39,40           | 22,17    | 4,80            | 0,27     | 37,59           | 24,21    | 0,03            | 0,03     |
| 7     | 39,40           | 17,86    | 4,56            | 0,98     | 41,90           | 30,33    | 3,13            | 3,13     |
| 8     | 31,01           | 20,58    | 0,27            | 1,70     | 26,48           | 14,00    | 3,37            | 0,03     |
| 9     | 27,38           | 14,68    | 4,56            | 0,27     | 14,00           | 9,69     | 0,03            | 0,03     |
| 10    | 22,39           | 9,92     | 0,27            | 1,46     | 24,66           | 8,33     | 11,97           | 0,03     |
| 11    | 34,64           | 7,65     | 5,52            | 0,27     | 30,33           | 20,35    | 5,04            | 2,41     |
| 12    | 21,49           | 0,00     | 0,27            | 0,27     | 15,82           | 11,05    | 6,24            | 0,03     |
| 13    | 52,79           | 9,24     | 15,79           | 0,27     | 26,02           | 20,35    | 1,22            | 0,03     |
| 14    | 32,83           | -        | 3,85            | -        | 23,53           | 14,46    | 2,65            | 1,46     |
| 15    | 57,32           | 23,53    | 5,28            | 0,27     | 41,90           | 35,32    | 3,37            | 2,65     |
| 16    | 36,00           | 23,53    | 7,91            | 0,27     | 25,12           | 15,82    | 4,33            | 6,24     |
| 17    | 33,28           | 27,61    | 7,91            | 12,92    | 26,93           | 8,33     | 4,33            | 4,09     |
| 18    | 19,67           | 19,67    | 2,18            | 12,45    | 46,21           | 16,95    | 1,22            | 0,03     |
| 19    | 34,19           | 18,31    | 5,52            | 0,27     | 32,37           | 11,96    | 3,85            | 0,03     |
| 20    | 23,30           | 21,26    | 0,27            | 0,27     | 46,21           | 25,12    | 0,03            | 2,65     |
| 21    | 17,18           | 0,85     | 5,76            | 0,27     | 37,59           | 15,82    | 4,33            | 1,46     |
| 22    | 36,00           | 18,54    | 4,33            | 0,27     | 27,61           | 19,22    | 6,95            | 4,33     |
| 23    | 48,48           | 22,62    | 7,91            | 5,76     | 41,90           | 27,61    | 6,95            | 8,62     |
| 24    | 14,00           | 25,80    | 6,48            | 10,30    | 46,21           | 18,76    | 0,03            | 0,03     |
| 25    | 14,46           | 23,07    | 0,27            | 0,27     | 37,59           | 11,96    | 0,03            | 0,03     |
| 26    | 22,39           | 11,96    | 0,27            | 0,27     | 50,52           | 17,86    | 12,45           | 1,70     |
| 27    | 43,94           | 13,77    | 16,27           | 0,27     | 30,33           | 9,24     | 5,52            | 10,06    |
| 28    | 34,64           | 4,02     | 24,87           | 0,27     | 32,83           | 16,95    | 7,43            | 1,70     |
| 29    | -               | 27,16    | -               | 0,27     | 54,60           | 10,60    | 8,15            | 2,65     |
| 30    | 48,48           | 15,14    | 13,16           | 3,85     | 50,52           | 21,71    | 6,95            | 11,97    |
| 31    | 33,28           | 1,75     | 6,48            | 0,27     | 24,21           | 16,95    | 0,98            | 0,03     |
| 32    | 26,93           | 16,95    | 0,98            | 0,27     | 19,67           | 8,78     | 1,46            | 0,03     |
| 33    | -               | 4,02     | -               | 3,85     | 36,68           | 13,55    | 3,85            | 32,75    |
| 35    | 22,85           | 17,86    | 9,82            | 5,52     | 34,64           | 16,50    | 5,04            | 2,18     |
| 36    | 13,55           | 25,80    | 13,16           | 5,28     | 36,23           | 17,86    | 4,56            | 6,95     |
| 37    | 27,84           | 21,49    | 14,36           | 0,27     | 22,17           | 9,69     | 0,03            | 0,03     |
| 38    | 25,12           | 0,85     | 4,33            | 0,27     | 41,90           | 4,25     | 11,97           | 1,46     |
| 39    | 27,38           | 24,89    | 18,42           | 1,22     | 29,88           | 12,64    | 4,56            | 2,18     |
| 40    | 24,66           | 30,79    | 18,42           | 23,43    | 37,14           | 10,15    | 6,95            | 0,03     |
| 41    | 22,39           | 17,40    | 5,04            | 2,65     | 35,78           | 5,38     | 3,37            | 0,03     |
| CMU   | 24,66           | 10,37    | 3,61            | 0,27     | 41,90           | 11,05    | 4,09            | 0,03     |
| ESCII | 39,18           | 26,25    | 10,30           | 10,77    | 44,85           | 29,65    | 7,43            | 12,68    |
| HVE   | 39,40           | 28,52    | 11,73           | 3,61     | 41,90           | 16,95    | 0,03            | 0,03     |
| LAV   | 33,73           | 19,67    | 12,45           | 24,15    | 20,81           | 10,15    | 3,13            | 0,03     |

---

|    |       |       |      |      |       |       |      |      |
|----|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| PP | 33,73 | 13,77 | 4,56 | 0,27 | 41,67 | 13,32 | 4,80 | 0,03 |
|----|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|

---

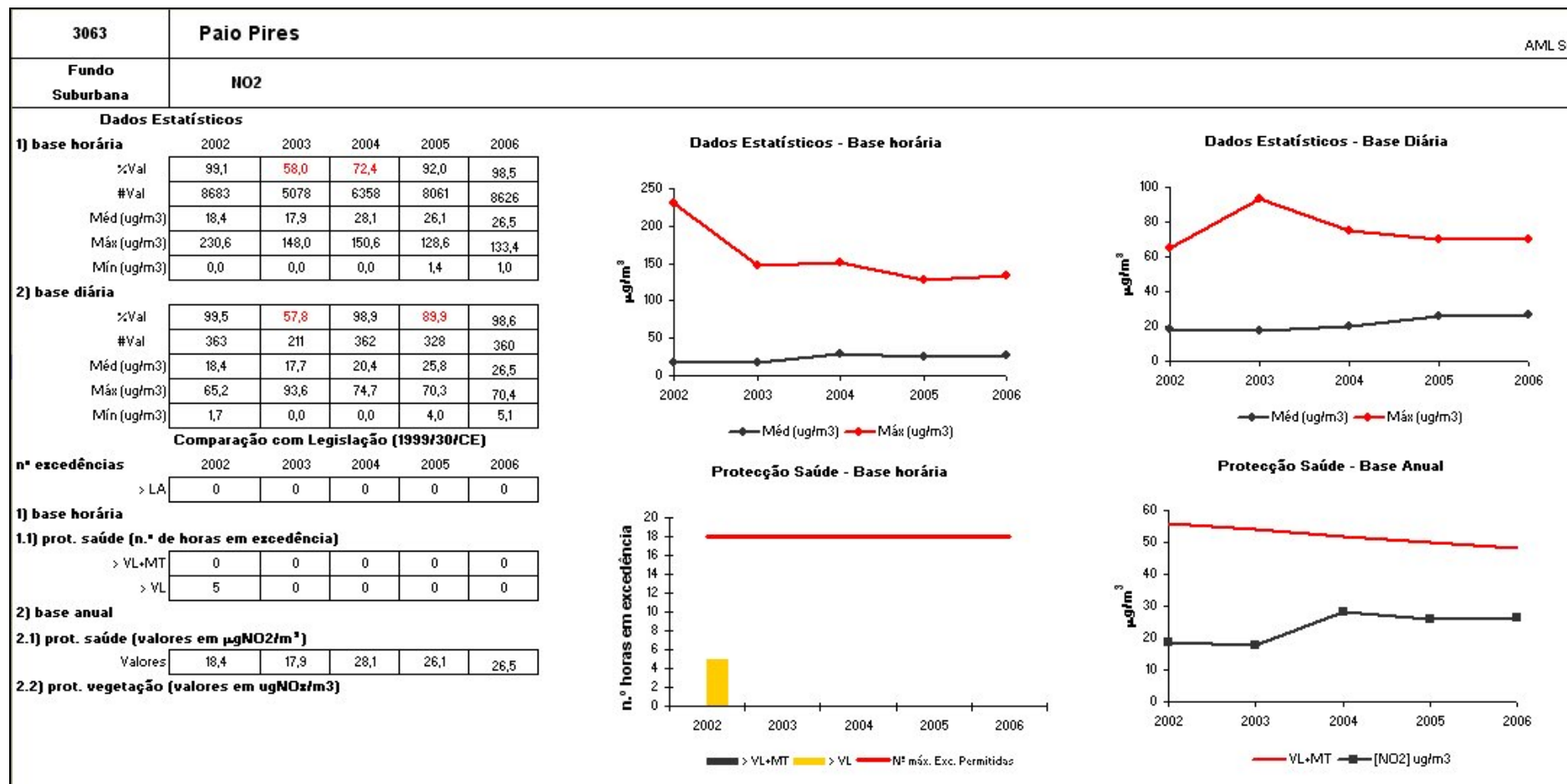


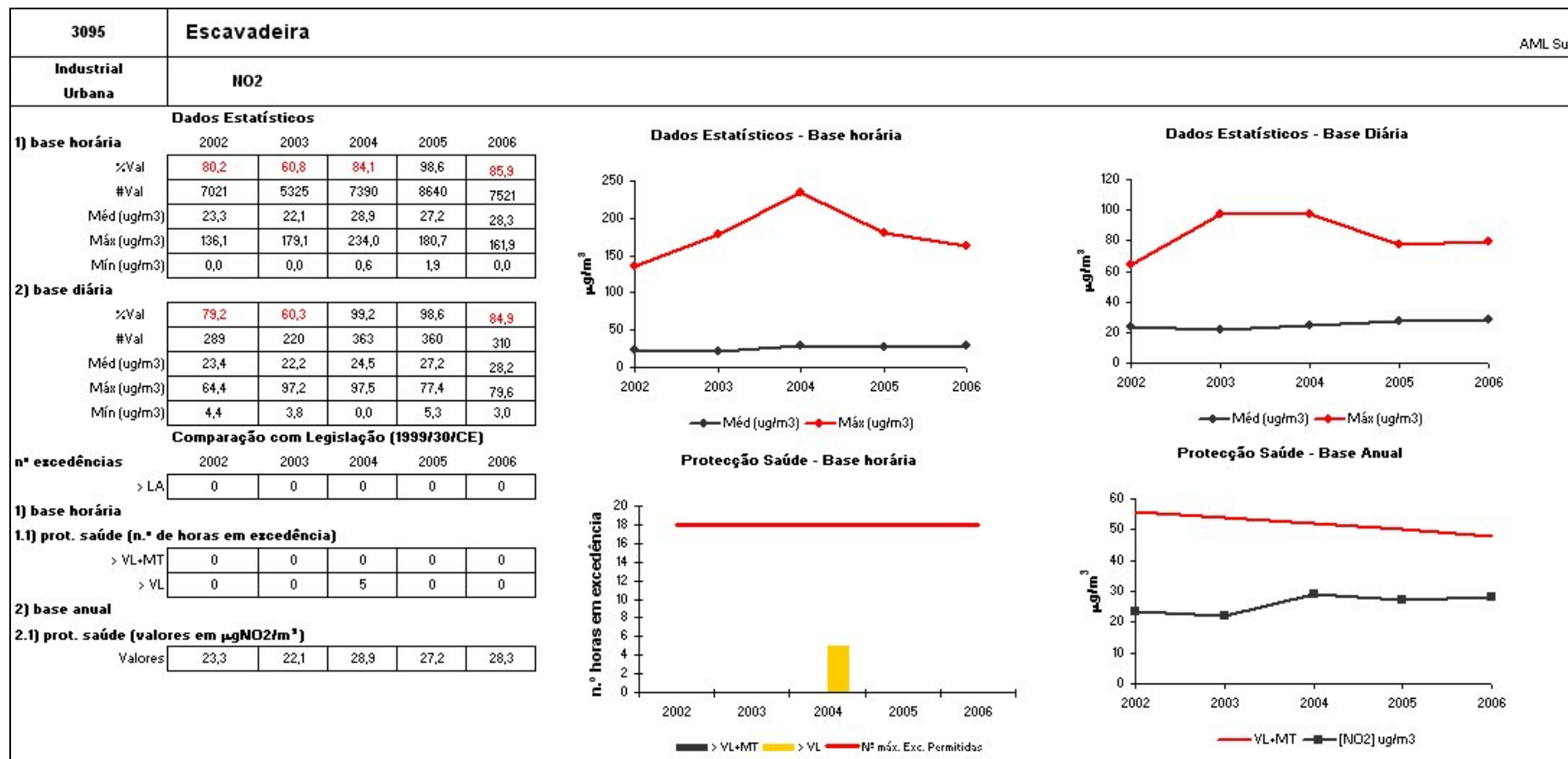
## **Anexo V - Valores de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> extrapolados para comparação com indicadores presentes na legislação**

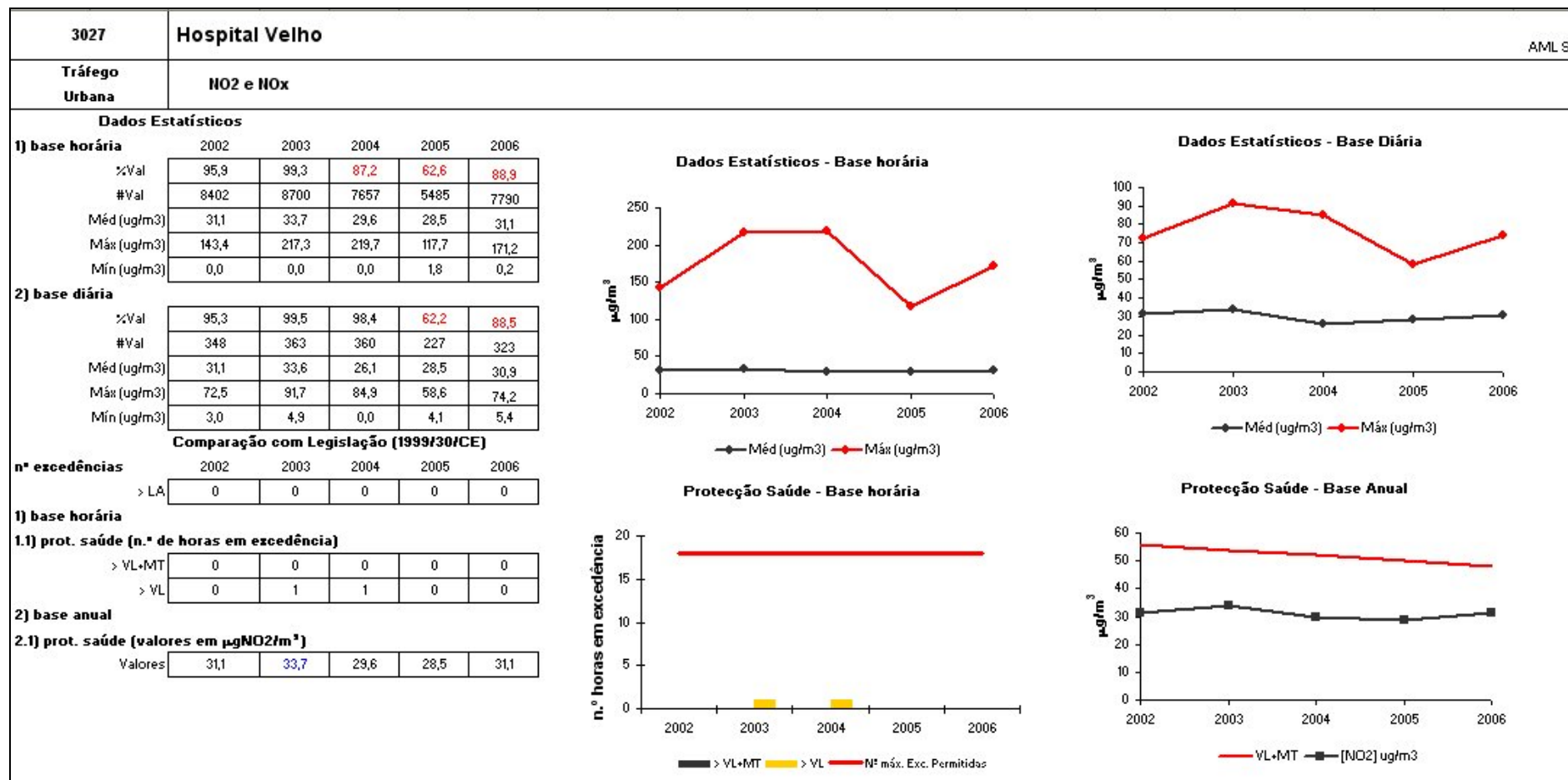
| LOCAL | NO <sub>2</sub><br>campanha | Média anual<br>NO <sub>2</sub> | 19º Max.<br>Horário NO <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub><br>campanha | Média anual<br>SO <sub>2</sub> | 25º Max.<br>Horário SO <sub>2</sub> | 4º Max.<br>Diário SO <sub>2</sub> |
|-------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 1     | 30,8                        | 28,6                           | 109,8                               | 1,2                         | 0,5                            | -25,6                               | -4,6                              |
| 2     | 21,7                        | 24,0                           | 100,6                               | 2,1                         | 1,6                            | 5,6                                 | 5,2                               |
| 3     | 43,7                        | 35,2                           | 122,9                               | 1,3                         | 0,7                            | -21,4                               | -3,3                              |
| 4     | 14,7                        | 20,4                           | 93,5                                | 3,3                         | 3,0                            | 45,2                                | 17,5                              |
| 5     | 15,1                        | 20,6                           | 93,9                                | 0,7                         | 0,0                            | -42,3                               | -9,7                              |
| 6     | 30,8                        | 28,6                           | 109,8                               | 1,3                         | 0,6                            | -23,5                               | -3,9                              |
| 7     | 32,4                        | 29,4                           | 111,4                               | 3,0                         | 2,6                            | 34,8                                | 14,2                              |
| 8     | 23,1                        | 24,7                           | 102,0                               | 1,3                         | 0,7                            | -21,4                               | -3,3                              |
| 9     | 16,5                        | 21,3                           | 95,3                                | 1,2                         | 0,5                            | -25,6                               | -4,6                              |
| 10    | 16,3                        | 21,2                           | 95,1                                | 3,4                         | 3,2                            | 51,4                                | 19,4                              |
| 11    | 23,3                        | 24,8                           | 102,2                               | 3,3                         | 3,0                            | 47,3                                | 18,1                              |
| 12    | 11,7                        | 18,9                           | 90,5                                | 1,7                         | 1,1                            | -9,0                                | 0,6                               |
| 13    | 27,2                        | 26,7                           | 106,1                               | 4,3                         | 4,2                            | 82,7                                | 29,1                              |
| 14    | 23,5                        | 24,9                           | 102,5                               | 2,7                         | 2,2                            | 24,4                                | 11,0                              |
| 15    | 39,6                        | 33,1                           | 118,8                               | 2,9                         | 2,5                            | 32,7                                | 13,6                              |
| 16    | 25,1                        | 25,7                           | 104,1                               | 4,7                         | 4,7                            | 95,2                                | 33,0                              |
| 17    | 24,0                        | 25,1                           | 102,9                               | 7,3                         | 7,8                            | 186,8                               | 61,5                              |
| 18    | 25,6                        | 25,9                           | 104,5                               | 4,0                         | 3,8                            | 70,2                                | 25,2                              |
| 19    | 24,21                       | 25,2                           | 103,1                               | 2,4                         | 2,0                            | 16,0                                | 8,4                               |
| 20    | 29,0                        | 27,7                           | 108,0                               | 0,8                         | 0,0                            | -40,2                               | -9,1                              |
| 21    | 17,9                        | 22,0                           | 96,7                                | 3,0                         | 2,6                            | 34,8                                | 14,2                              |
| 22    | 25,3                        | 25,8                           | 104,3                               | 4,0                         | 3,8                            | 70,2                                | 25,2                              |
| 23    | 35,1                        | 30,8                           | 114,2                               | 7,3                         | 7,8                            | 186,8                               | 61,5                              |
| 24    | 26,3                        | 26,3                           | 105,2                               | 4,2                         | 4,1                            | 78,5                                | 27,8                              |
| 25    | 21,7                        | 24,0                           | 100,6                               | 0,2                         | -0,8                           | -63,1                               | -16,2                             |
| 26    | 25,8                        | 26,0                           | 104,8                               | 3,7                         | 3,5                            | 59,8                                | 22,0                              |
| 27    | 24,4                        | 25,4                           | 103,4                               | 8,0                         | 8,7                            | 211,8                               | 69,3                              |
| 28    | 22,2                        | 24,2                           | 101,1                               | 8,6                         | 9,3                            | 230,5                               | 75,1                              |
| 29    | 30,8                        | 28,6                           | 109,8                               | 3,7                         | 3,5                            | 60,5                                | 22,2                              |
| 30    | 34,0                        | 30,2                           | 113,0                               | 9,0                         | 9,8                            | 245,1                               | 79,6                              |
| 31    | 19,0                        | 22,6                           | 97,9                                | 2,0                         | 1,4                            | -0,6                                | 3,2                               |
| 32    | 18,1                        | 22,1                           | 96,9                                | 0,7                         | -0,1                           | -44,4                               | -10,4                             |
| 33    | 18,1                        | 22,1                           | 96,9                                | 13,5                        | 15,2                           | 401,9                               | 128,4                             |
| 35    | 23,1                        | 24,7                           | 102,0                               | 5,6                         | 5,8                            | 128,5                               | 43,4                              |
| 36    | 23,3                        | 24,8                           | 102,2                               | 7,5                         | 8,0                            | 193,0                               | 63,4                              |
| 37    | 20,4                        | 23,3                           | 99,2                                | 3,7                         | 3,5                            | 59,8                                | 22,0                              |
| 38    | 18,1                        | 22,1                           | 96,9                                | 4,5                         | 4,5                            | 88,9                                | 31,1                              |
| 39    | 23,8                        | 25,0                           | 102,7                               | 6,6                         | 7,0                            | 161,8                               | 53,7                              |
| 40    | 25,8                        | 26,0                           | 104,8                               | 12,2                        | 13,7                           | 357,5                               | 114,6                             |
| 41    | 20,4                        | 23,3                           | 99,2                                | 2,8                         | 2,4                            | 28,5                                | 12,3                              |

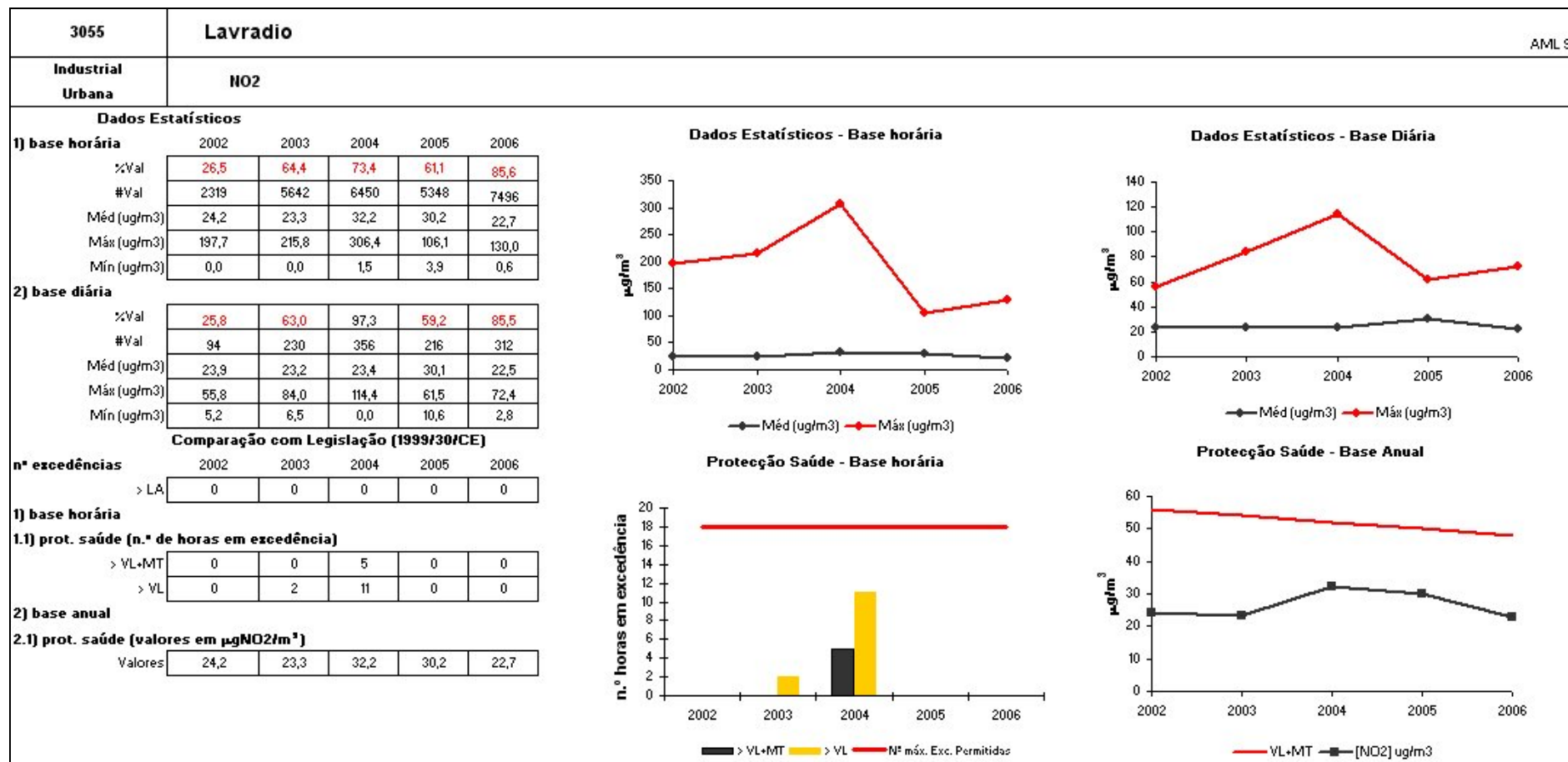
## **Anexo VI - Fichas de Estação Detalhadas**

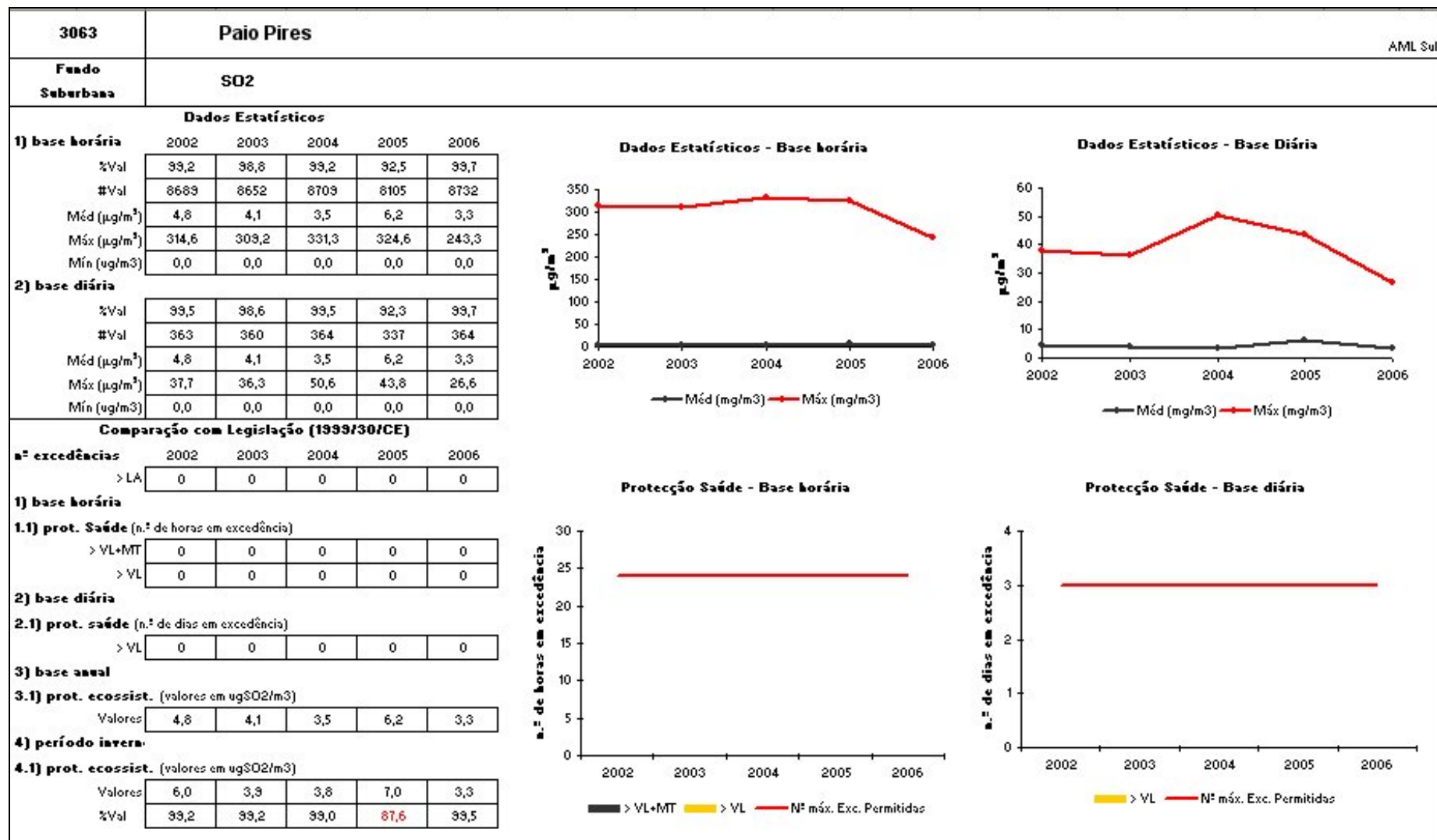


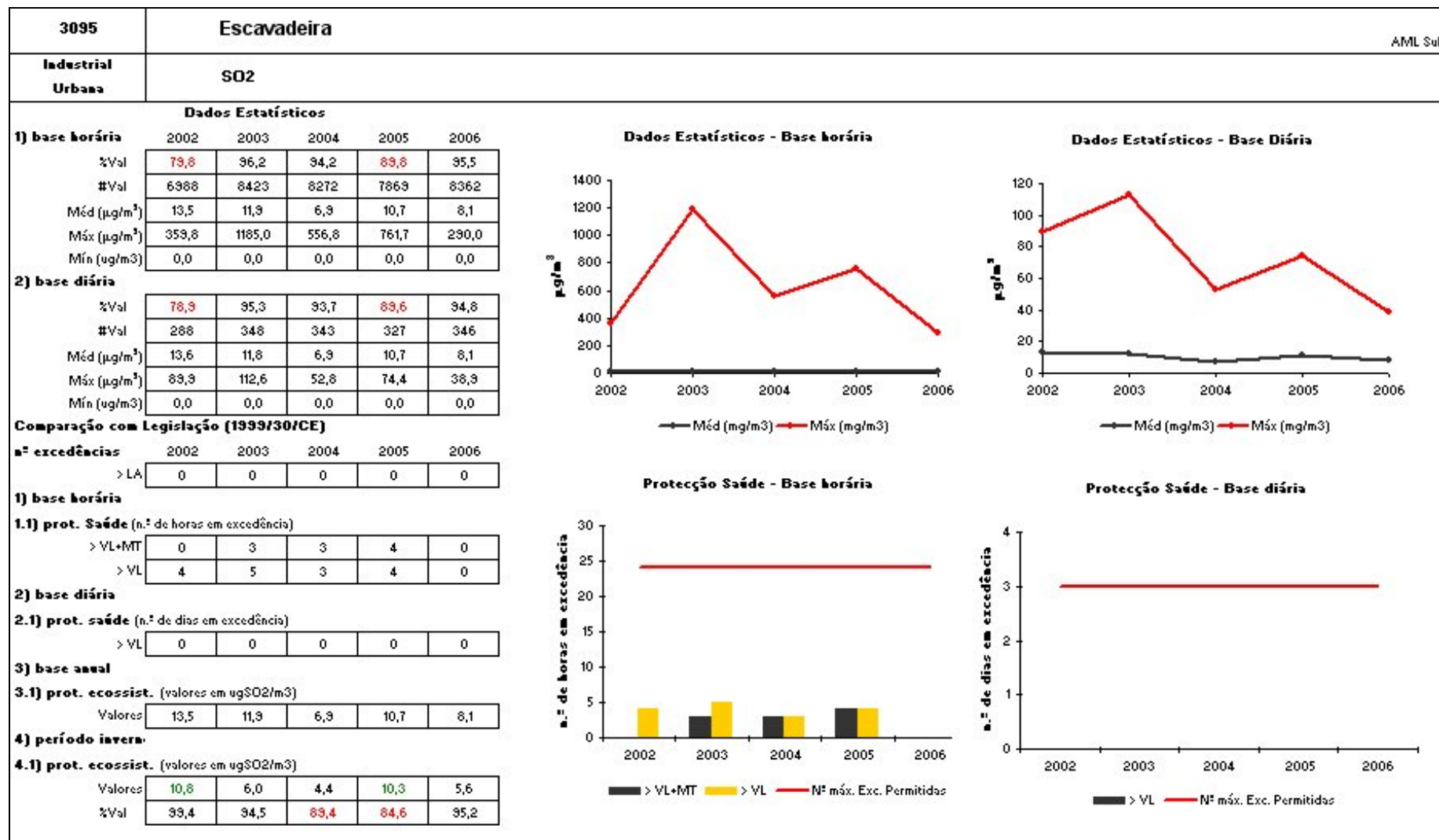




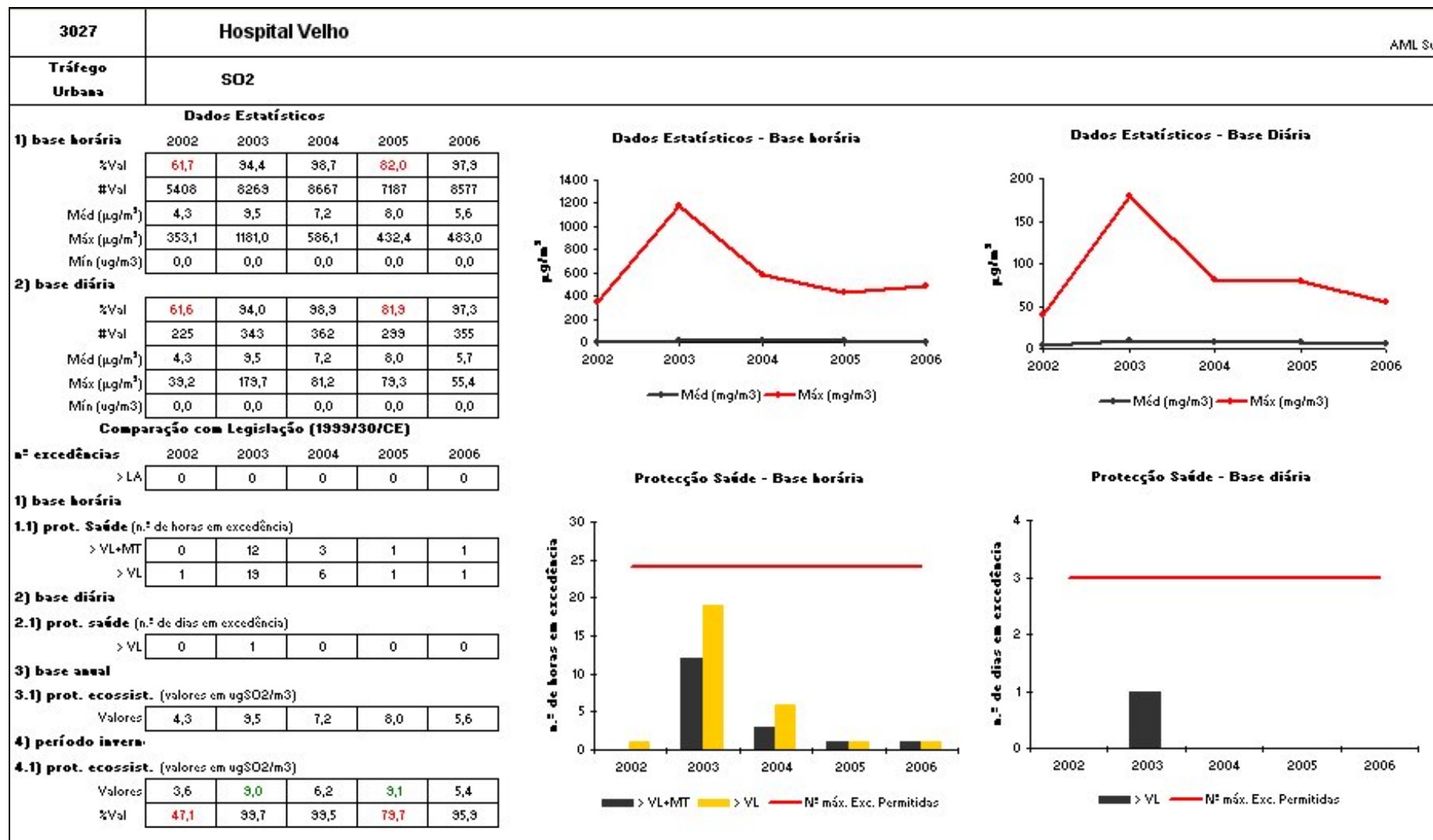


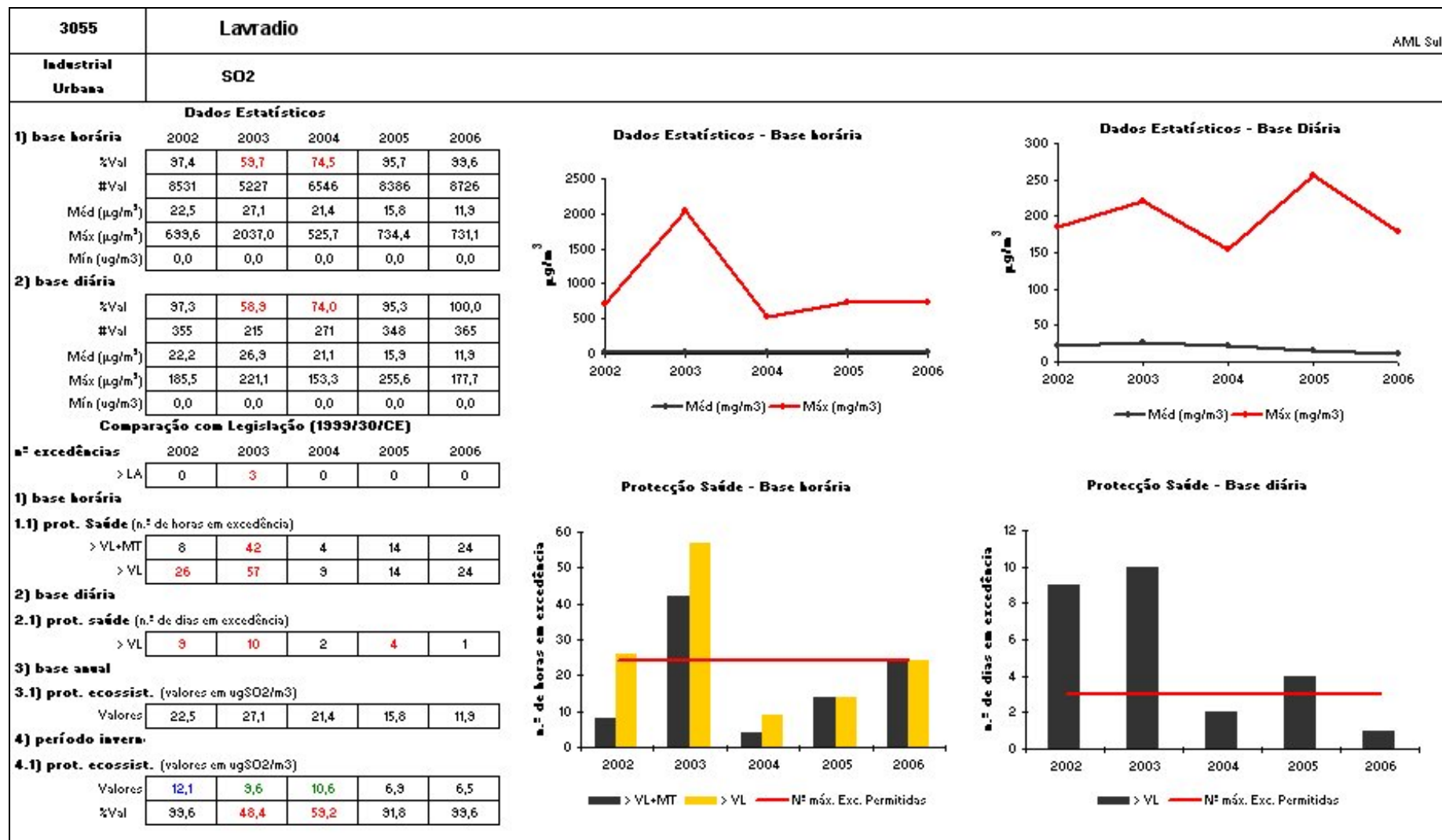
















## **Anexo VII - Princípios da geoestatística e o método de interpolação Ordinary Kriging**

Segundo o princípio fundamental da geoestatística *pontos próximos no espaço tendem a ter valores mais parecidos do que pontos mais afastados*. A geoestatística é um ramo da estatística que lida com problemas associados ao espaço.

As propriedades da variável regionalizada (VR) são intermédias entre uma totalmente aleatória e uma totalmente determinística. Apresentam continuidade de ponto para ponto, mas as mudanças são tão complexas que não são possíveis de descrever por nenhuma função determinística.

Embora uma VR seja espacialmente contínua, não é normalmente possível saber o seu valor em todos os locais. Geralmente, os seus valores são conhecidos apenas através de amostras que são recolhidas em localizações específicas. O tamanho, forma, orientação e arranjo espacial destas amostras constituem o **suporte** da variável regionalizada.

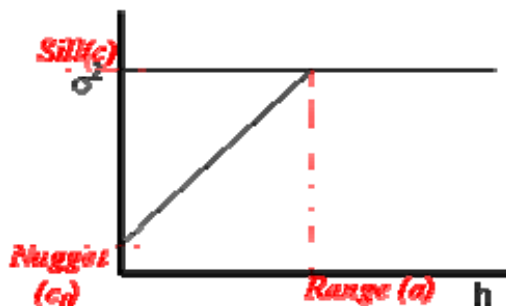
Apesar do aspecto errático evidenciado pela VR, existe uma certa **continuidade** espacial. Na realidade a continuidade raramente existe, ou seja, aquele limite tende para um valor designado por *nugget effect*. Este efeito deriva de dois factores: possível existência de erros de amostragem, e existência de micro-regionalizações que a escala de amostragem não permite detectar.

A VR pode apresentar uma continuidade espacial diferenciada segundo direcções distintas, característica essa designada por **anisotropia**. A continuidade espacial da VR pode ser medida por uma quantidade positiva que traduz as diferenças dos valores da variável medidos em pontos distanciados de  $h$ , designada por **semivariância**. A função que traduz a semivariância em função das distâncias entre os pontos, designa-se por **variograma**. A semivariância é uma medida do grau de dependência espacial entre as amostras. As três principais características do variograma são:

- Amplitude (*range*): é dada por uma distância  $H_x$  (distância máxima entre dois pontos, a partir da qual por mais que se aumente a distância a variância é sempre igual);
- Valor máximo de variância ou patamar (*sill*): corresponde à variância total (de toda a amostra);
- Efeito de pepita (*nugget*): quando a variância toma valores diferentes de zero. É uma quantidade positiva.

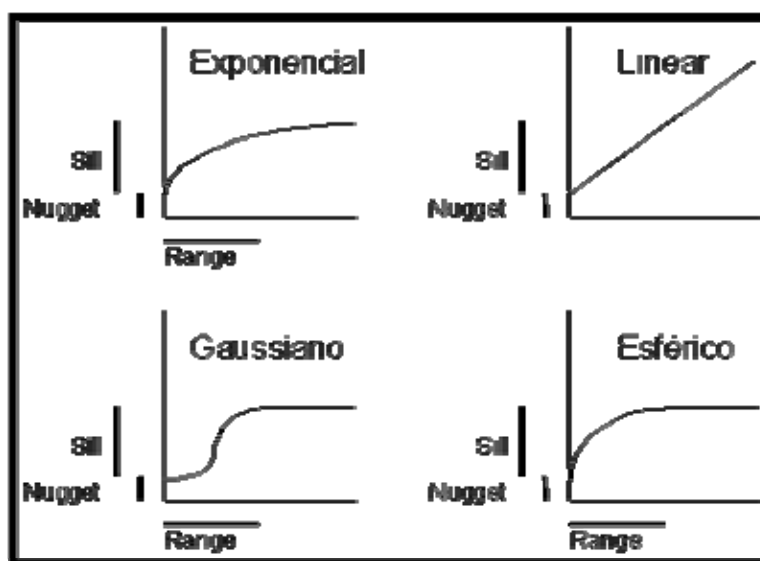
Todos os possíveis pares são examinados. Quando a distância entre pares é zero, o valor em cada ponto é comparado com ele próprio, e logo as diferenças são zero e o valor da semivariância também zero. Se a distância  $h$  é pequena, os pontos a serem comparados são muito semelhantes e estão bastante relacionados entre eles, pelo que o valor da semivariância é reduzido (*nugget*). À medida que aumenta a distância entre os pontos a serem comparados, maior é a semivariância, até que, a partir de determinada distância (*range*), a semivariância estabiliza num valor (*sill*) que é igual à variância dos dados da população considerada, significando que já não existe qualquer relação entre os pares de dados considerados a esta distância. A forma característica de um variograma e os seus

parâmetros encontram-se representados na Figura seguinte.



Forma característica de um semivariograma

Para o ajustamento de modelos matemáticos aos variogramas experimentais é habitual encontrar dois tipos de variogramas elementares, variogramas com e sem patamares. Entre os variogramas com patamares o mais vulgar é o esquema esférico que apresenta um comportamento linear junto à origem, existindo ainda o variograma exponencial e o gaussiano. Quanto aos variogramas sem patamar é vulgar encontrar uma classe de funções que dependem de  $h$  (sendo  $a$  a classe de distância, e  $h$  a distância máxima), em que o variograma linear é um caso particular.



Modelos matemáticos aplicados a variogramas

Sendo o variograma uma função que depende da direcção, é natural que apresente andamento diferente conforme a direcção, reflectindo a anisotropia da continuidade espacial da Variável. Se o variograma apresenta uma forma semelhante em todas as direcções do espaço, só dependendo de  $h$ , diz-se que a estrutura do fenómeno é isotrópica, sem direcções privilegiadas de variabilidade.

A estimação geoestatística é muito útil uma vez que quando se está a estudar um determinado

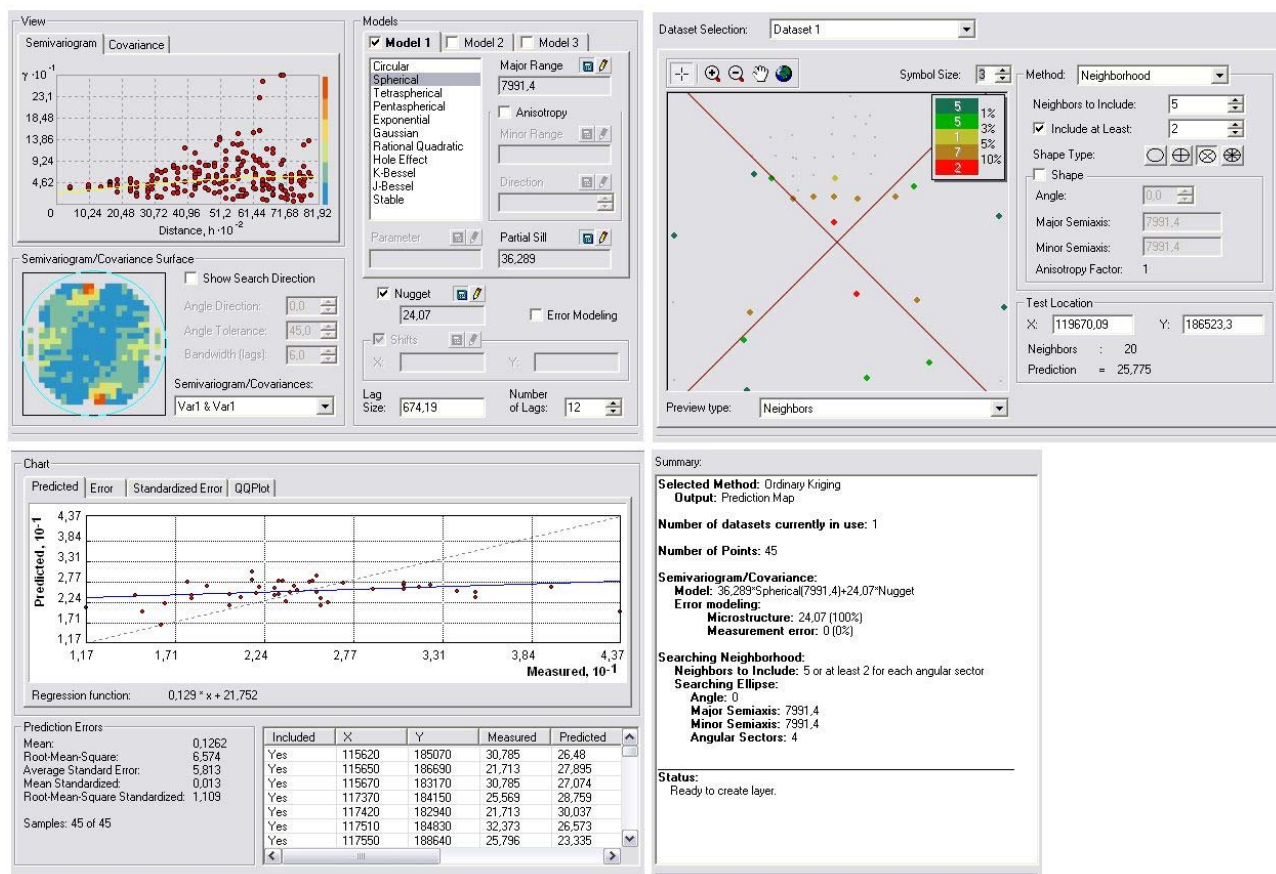
espaço não é possível recolher um número de amostras que o cubra na sua grande maioria. Porém o objectivo é geralmente compreender o comportamento da população, a partir dos pontos amostrados. Tradicionalmente um algoritmo de simples interpolação gera um mapa de isolinhas da concentração dos poluentes. Este algoritmo tem apenas por base os valores de cada um dos pontos e as distâncias relativas entre eles. O desenho das isolinhas não assenta sobre quaisquer princípios estatísticos.

O método de interpolação **Kriging** permite estimar um valor de  $Z(x)$  num determinado ponto  $x_0$ . Algumas considerações de base sobre o *Kriging* são:

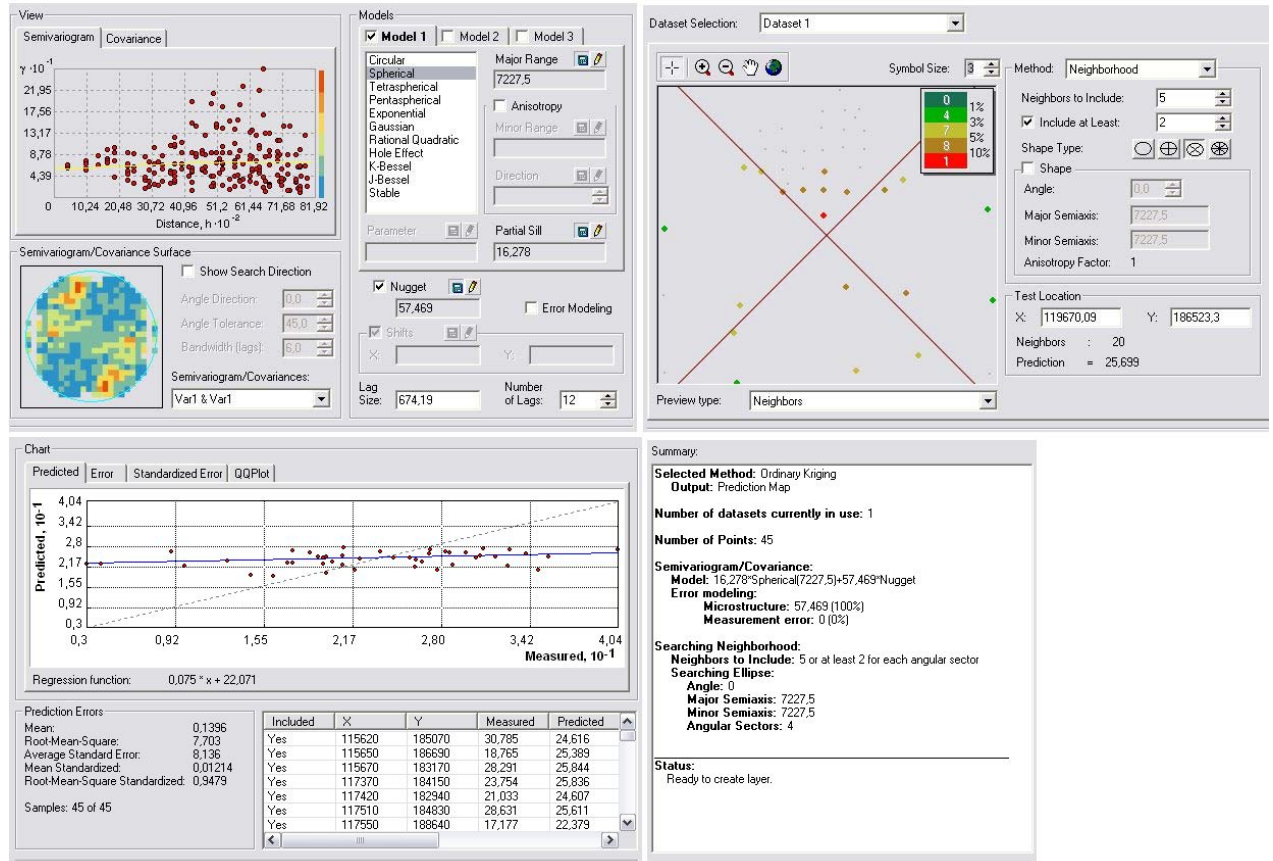
- A técnica de *Kriging* assume que os dados recolhidos de uma determinada população se encontram correlacionados no espaço. Isto é, se num espaço a concentração de um poluente é  $x$  num determinado ponto, é muito provável que se encontrem resultados muito próximos de  $x$  quanto mais próximos se estiver do ponto  $x$  (princípio da geoestatística). Porém, a partir de determinada distância de  $x$ , certamente não se encontrarão valores aproximados de  $x$  porque a correlação espacial pode deixar de existir;
- É BLUE (*best linear unbiased estimator*): é *linear* porque as suas estimativas são combinações lineares ponderadas dos dados existentes; é *não enviesada* pois procura que a média dos erros (desvios entre o valor real e o valor estimado) seja nula; é *a melhor* porque os erros de estimação apresentam uma variância (variância de estimação) mínima.

No caso do *Ordinary Kriging*, seleccionado para obter os mapas de concentrações, é utilizada a média local dos pontos amostrados, sendo efectuada uma normalização da média dos pesos dos pontos. Neste caso obtém-se um resultado mais preciso do que com o *Kriging* Simples.

## **Anexo VIII - Semivariogramas obtidos para cada mapa de interpolação das concentrações**

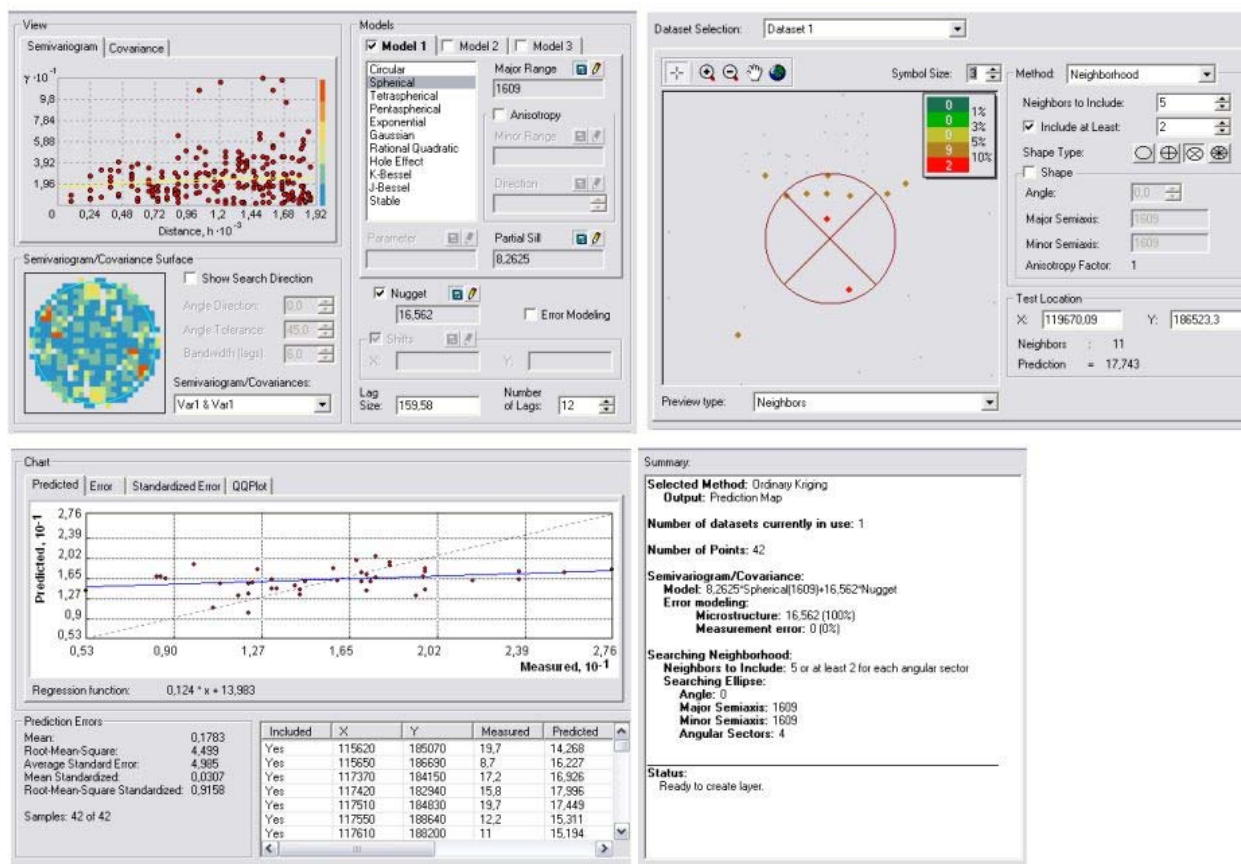


NO<sub>2</sub> – média anual

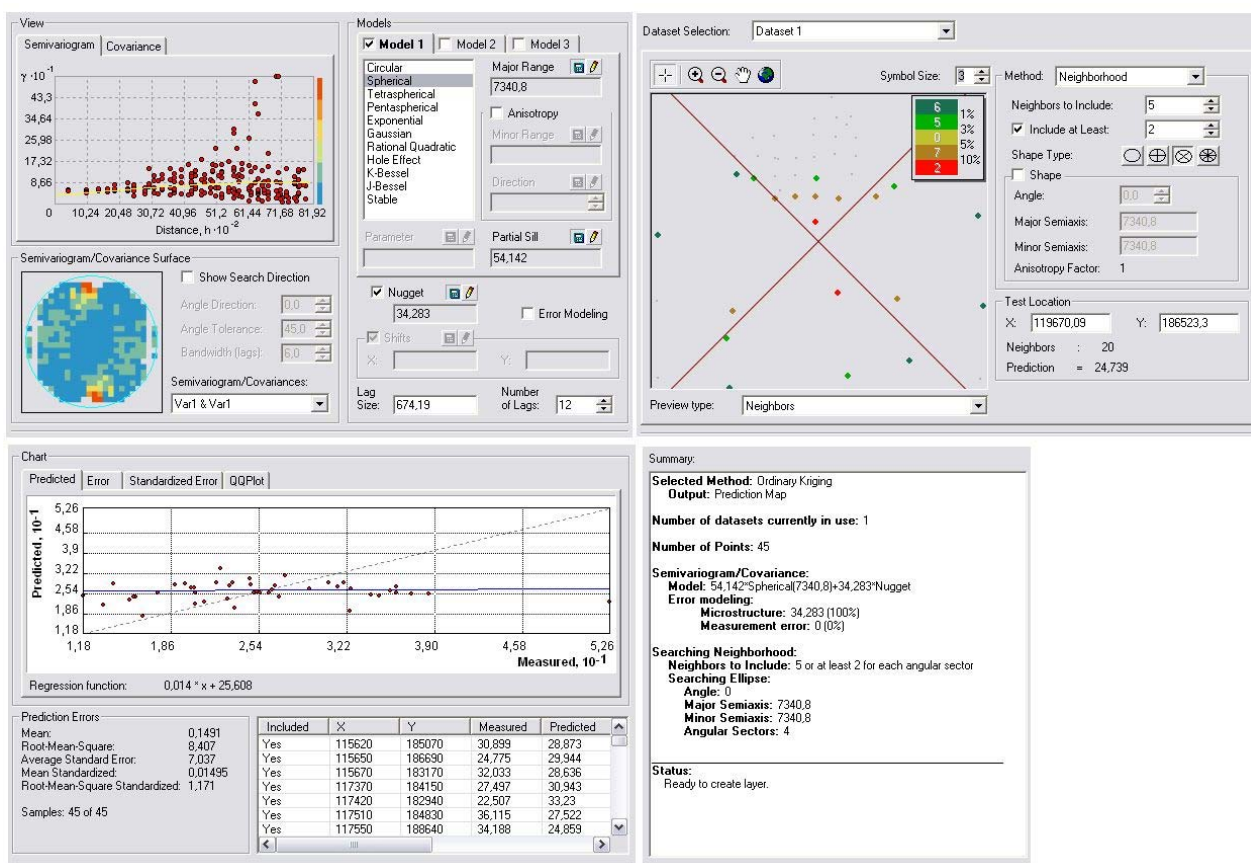


NO<sub>2</sub> – média de Inverno

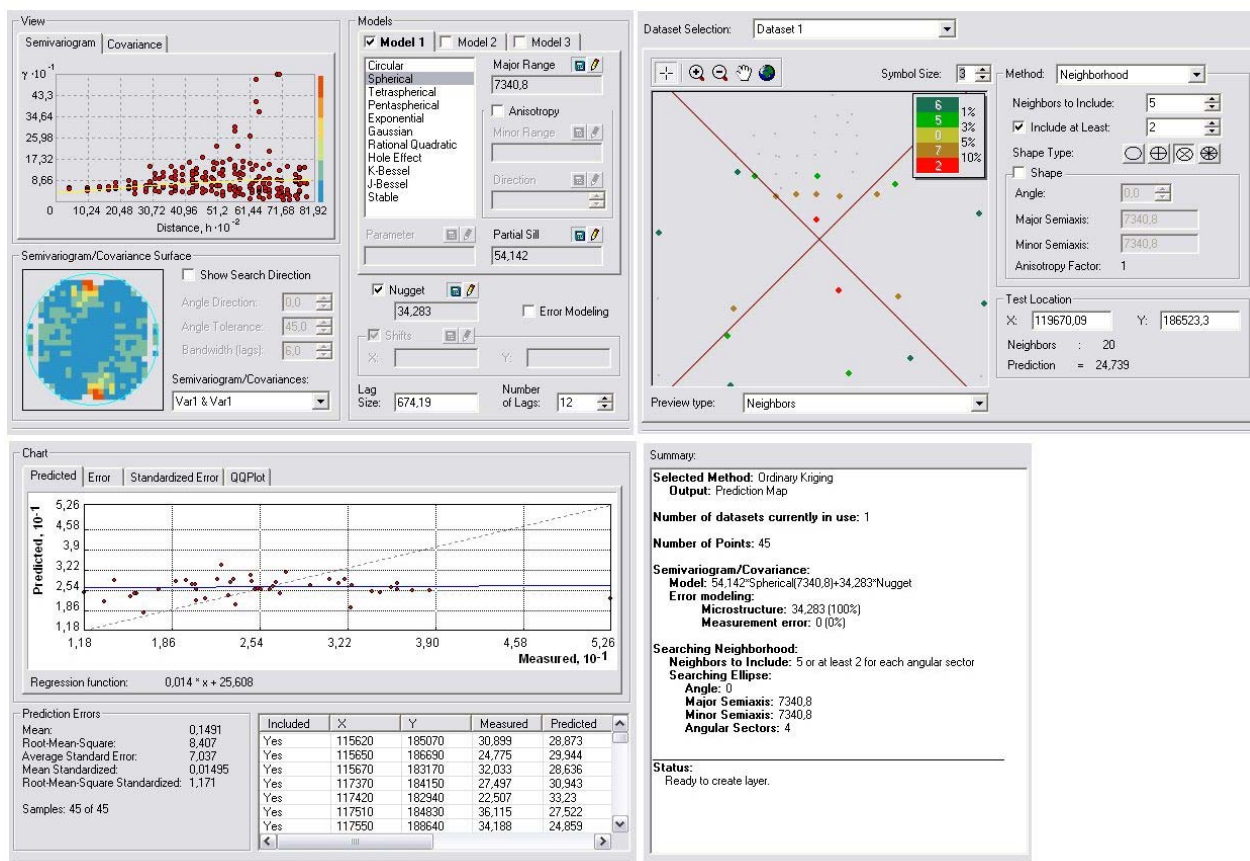




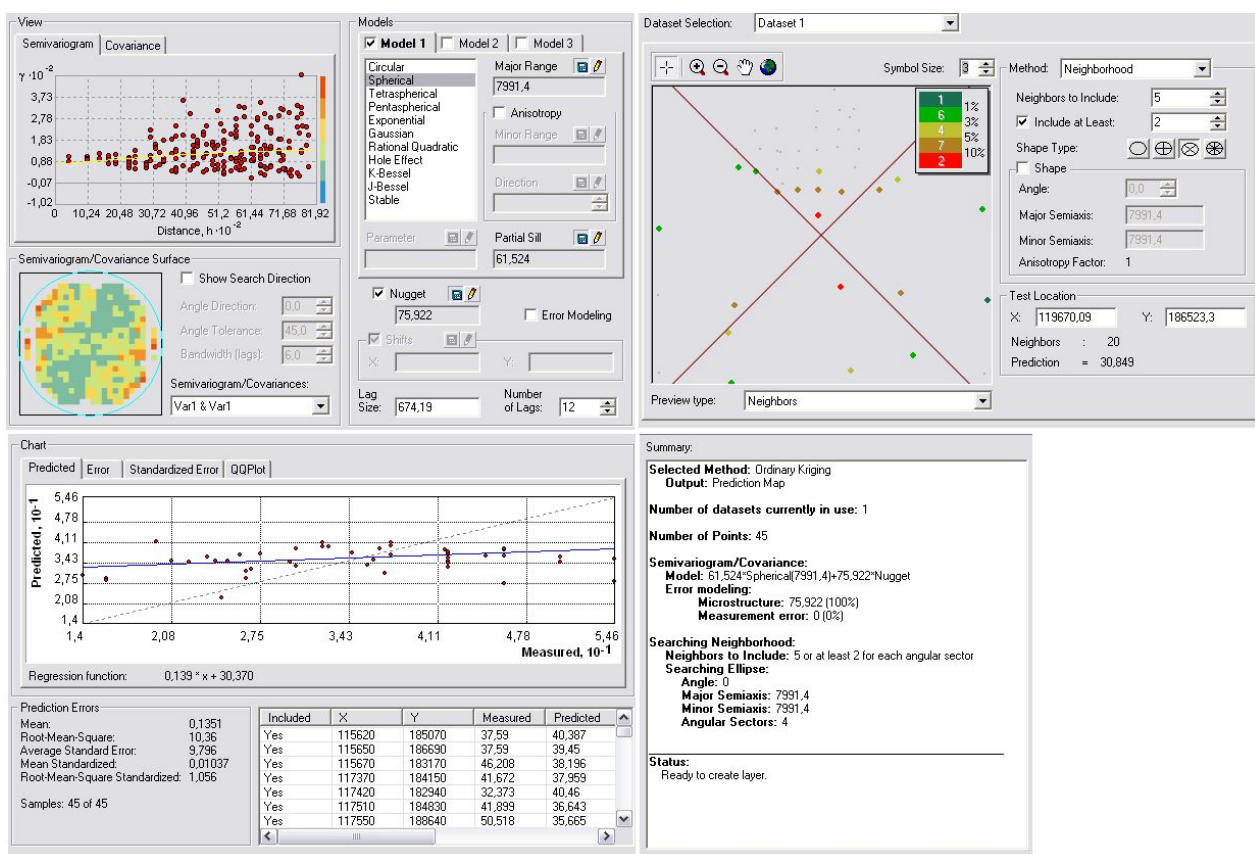
NO<sub>2</sub> – primeira semana de Inverno



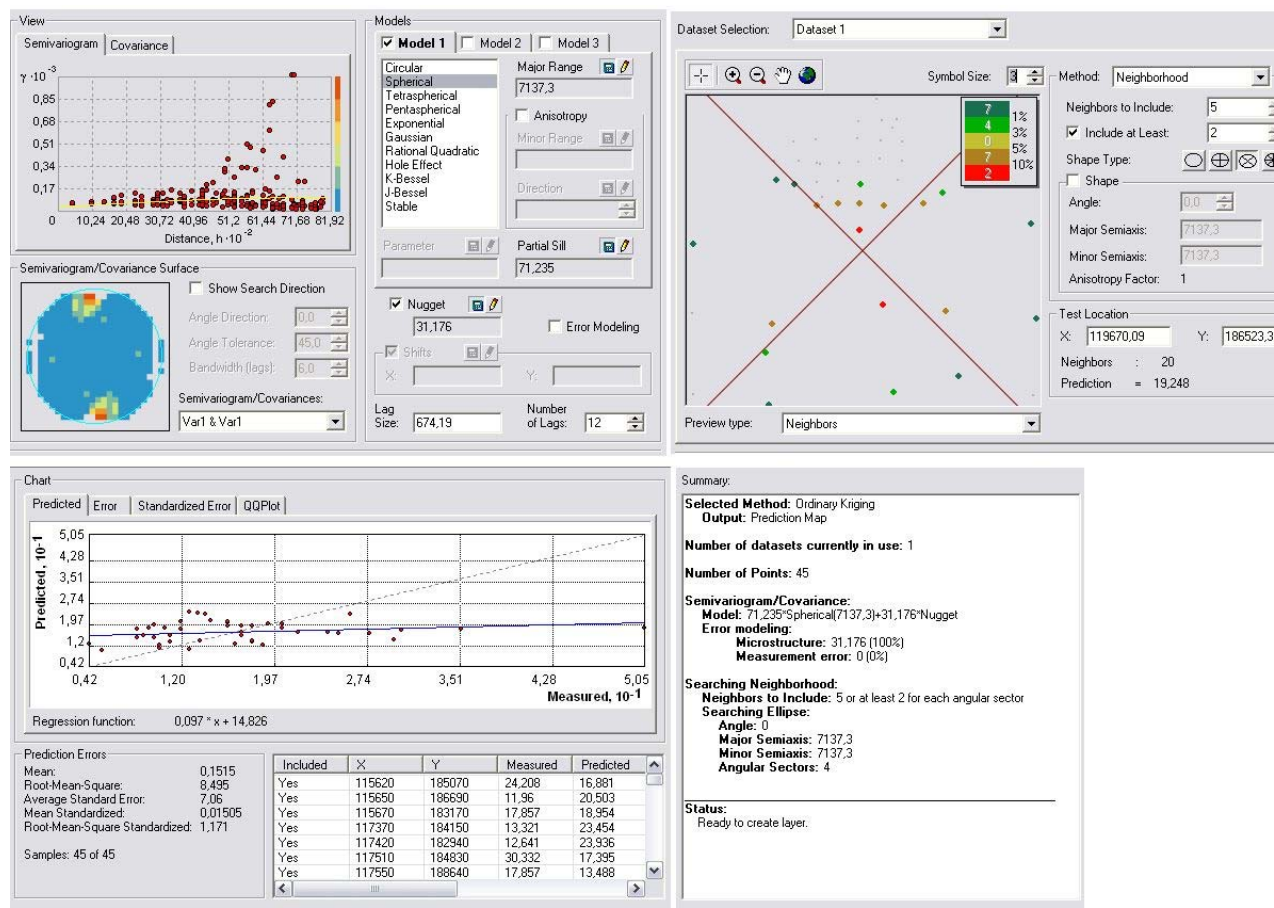
NO<sub>2</sub> – segunda semana de Inverno



NO<sub>2</sub> – média de Verão

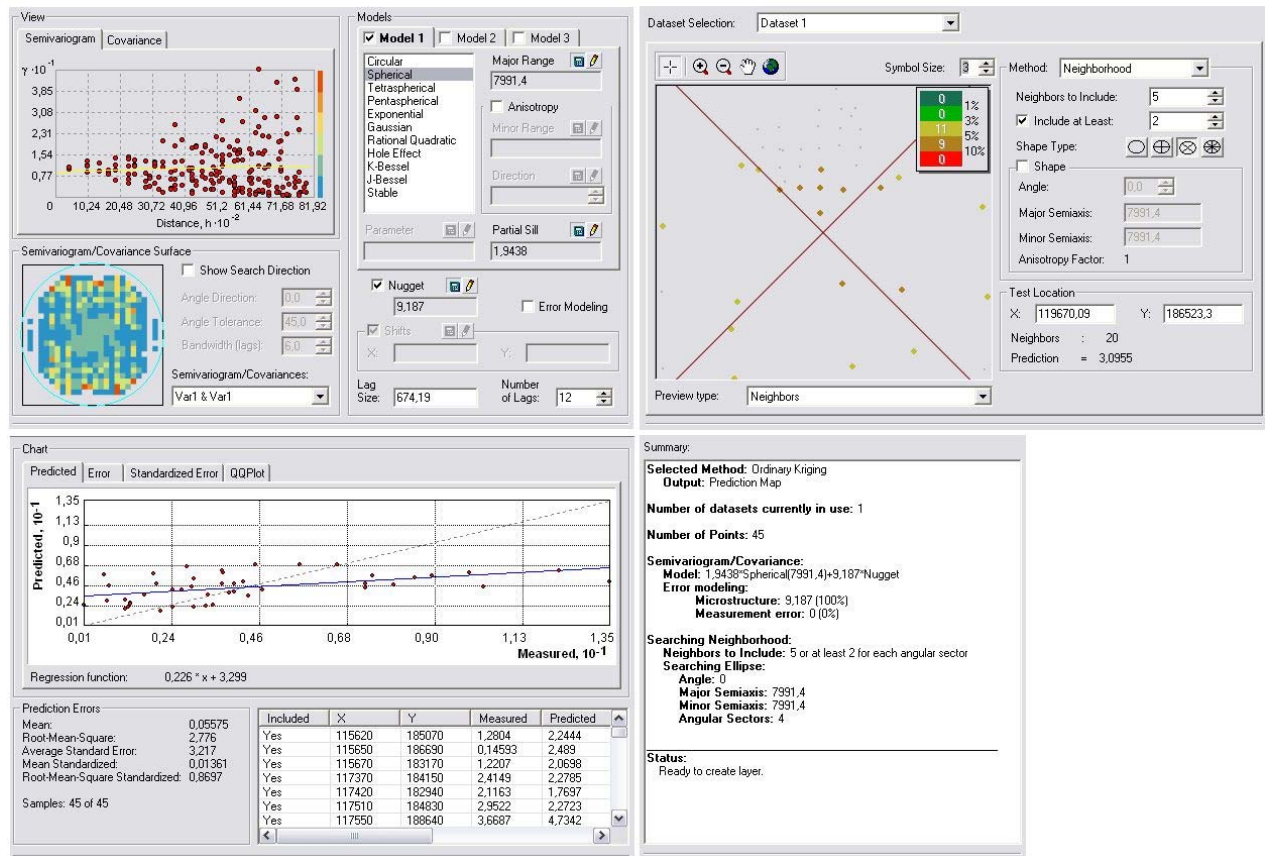


NO<sub>2</sub> – primeira semana de Verão

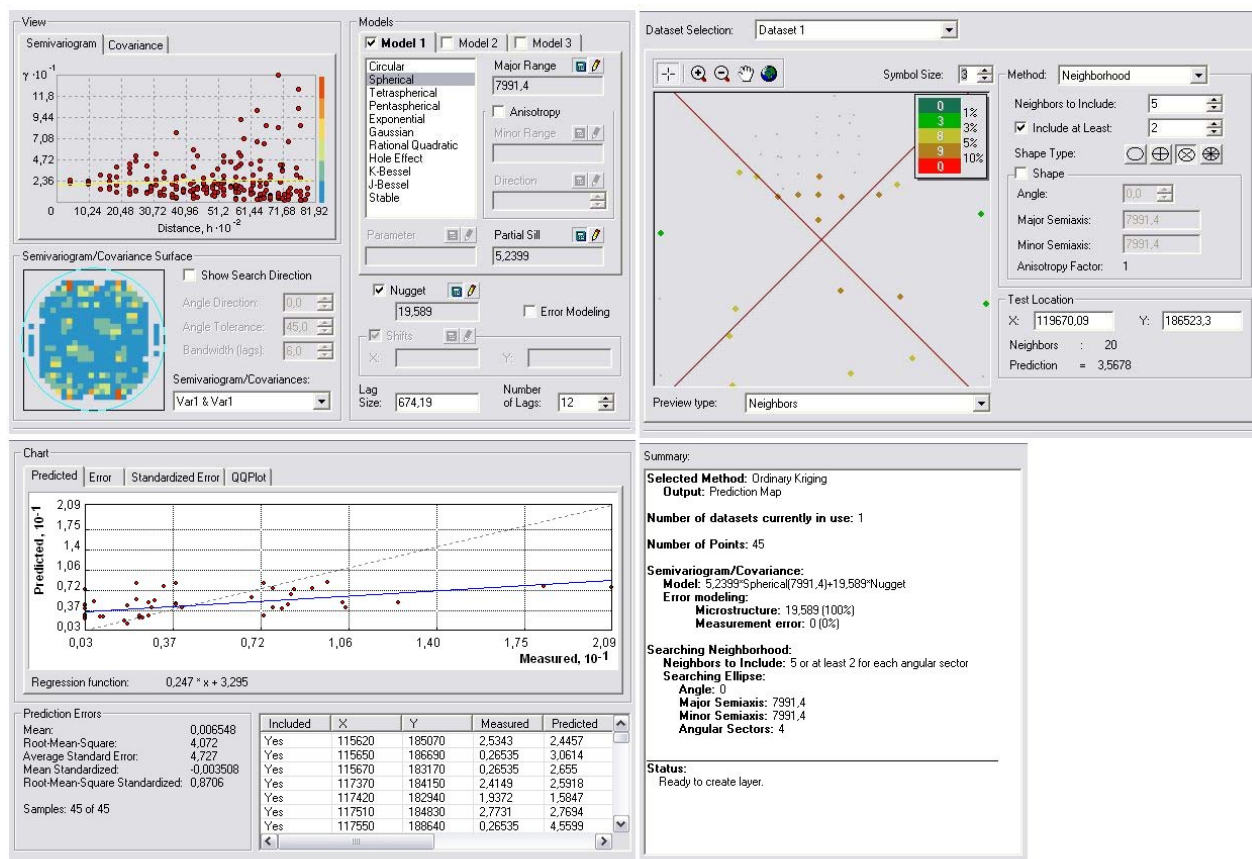


NO<sub>2</sub> – segunda semana de Verão

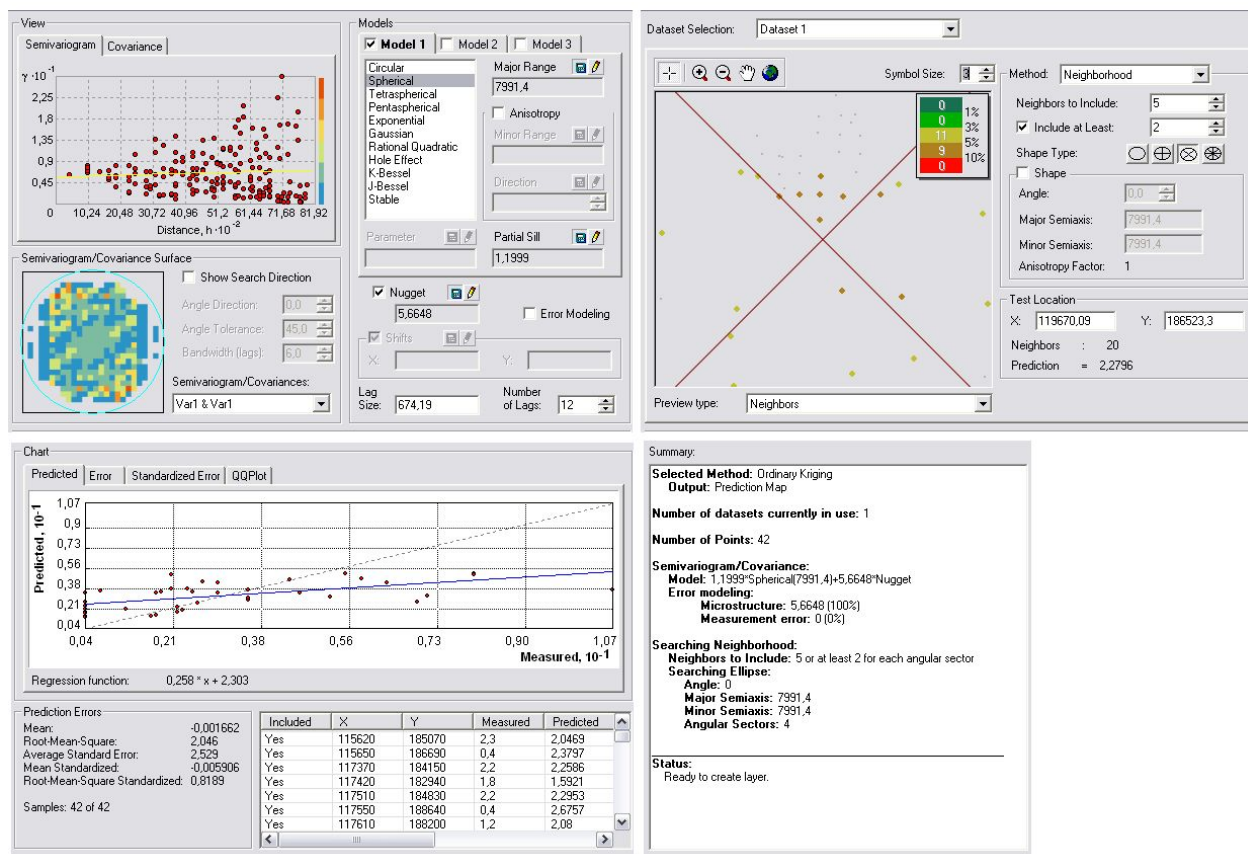




SO<sub>2</sub> – média anual

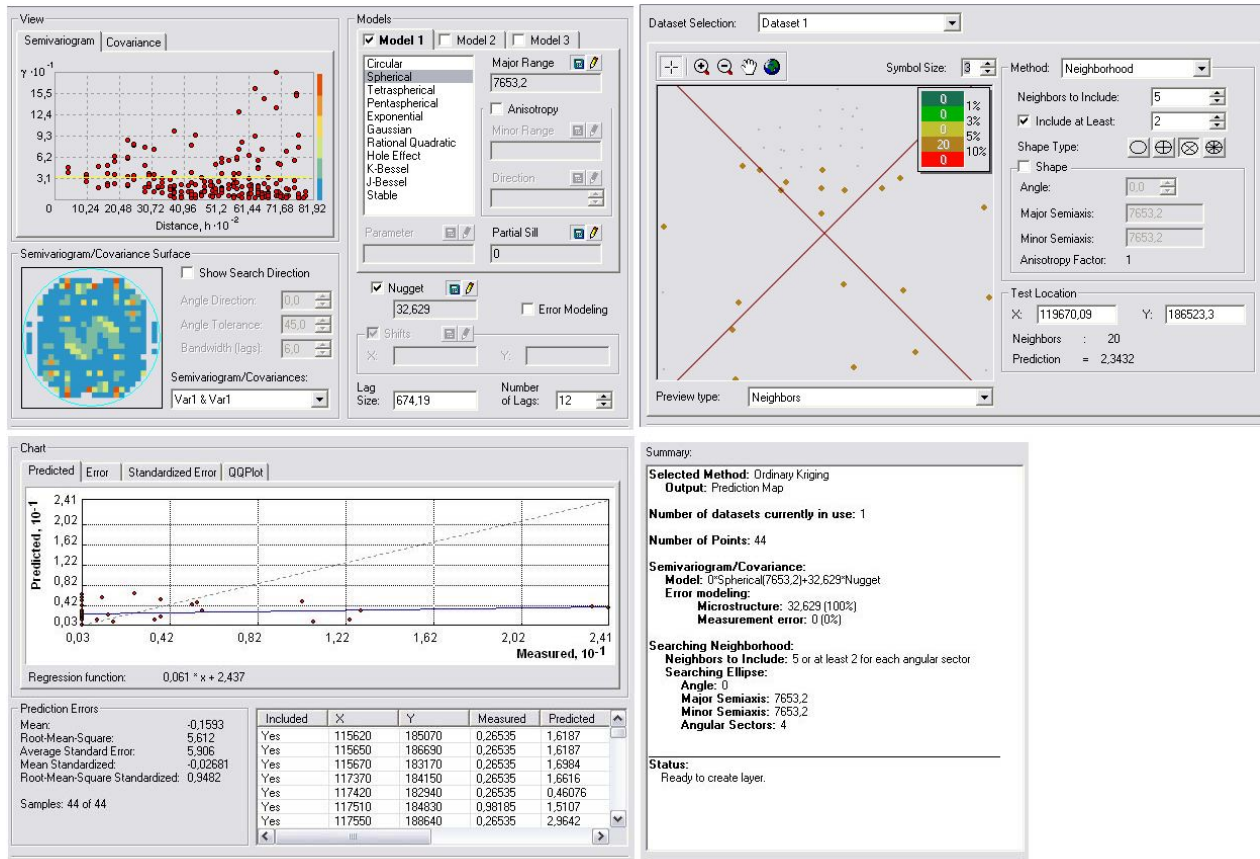


SO<sub>2</sub> – média de Inverno

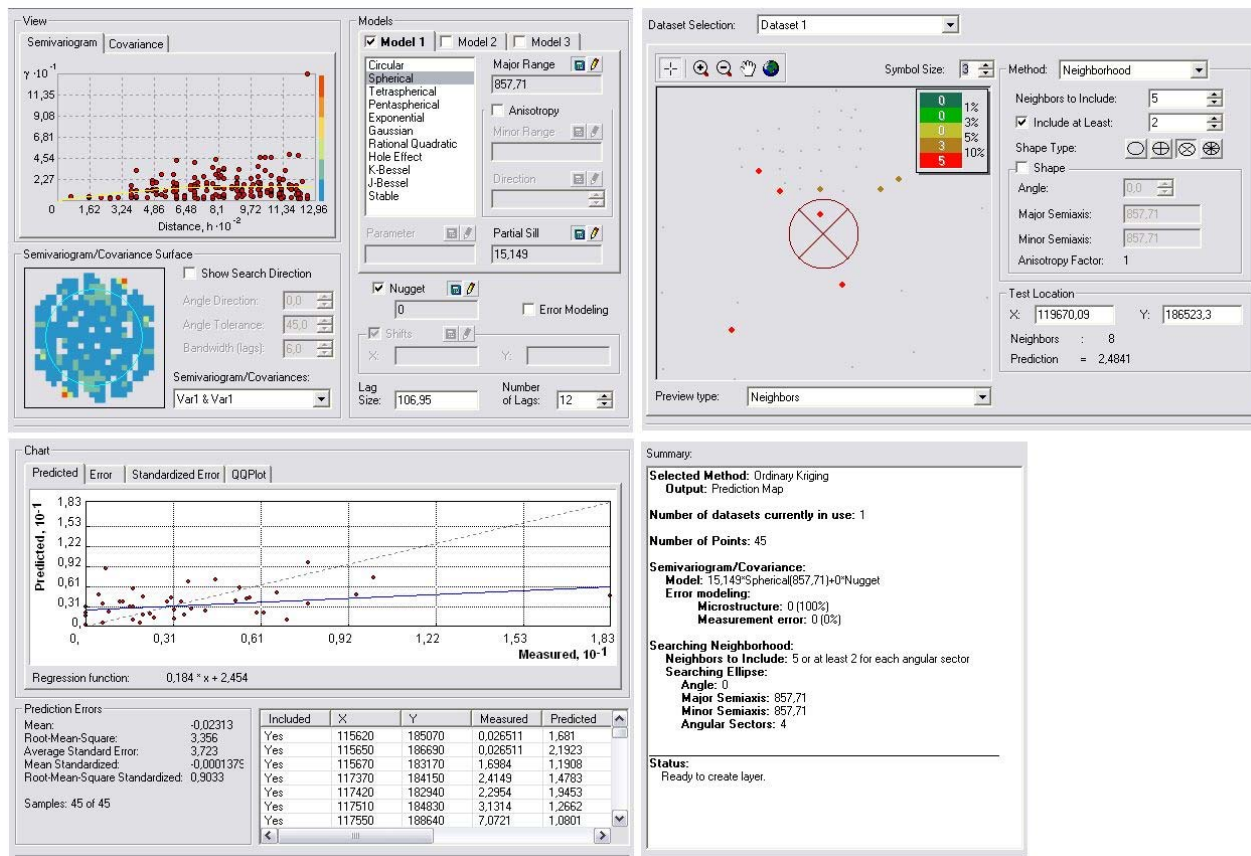


SO<sub>2</sub> – primeira semana de Inverno

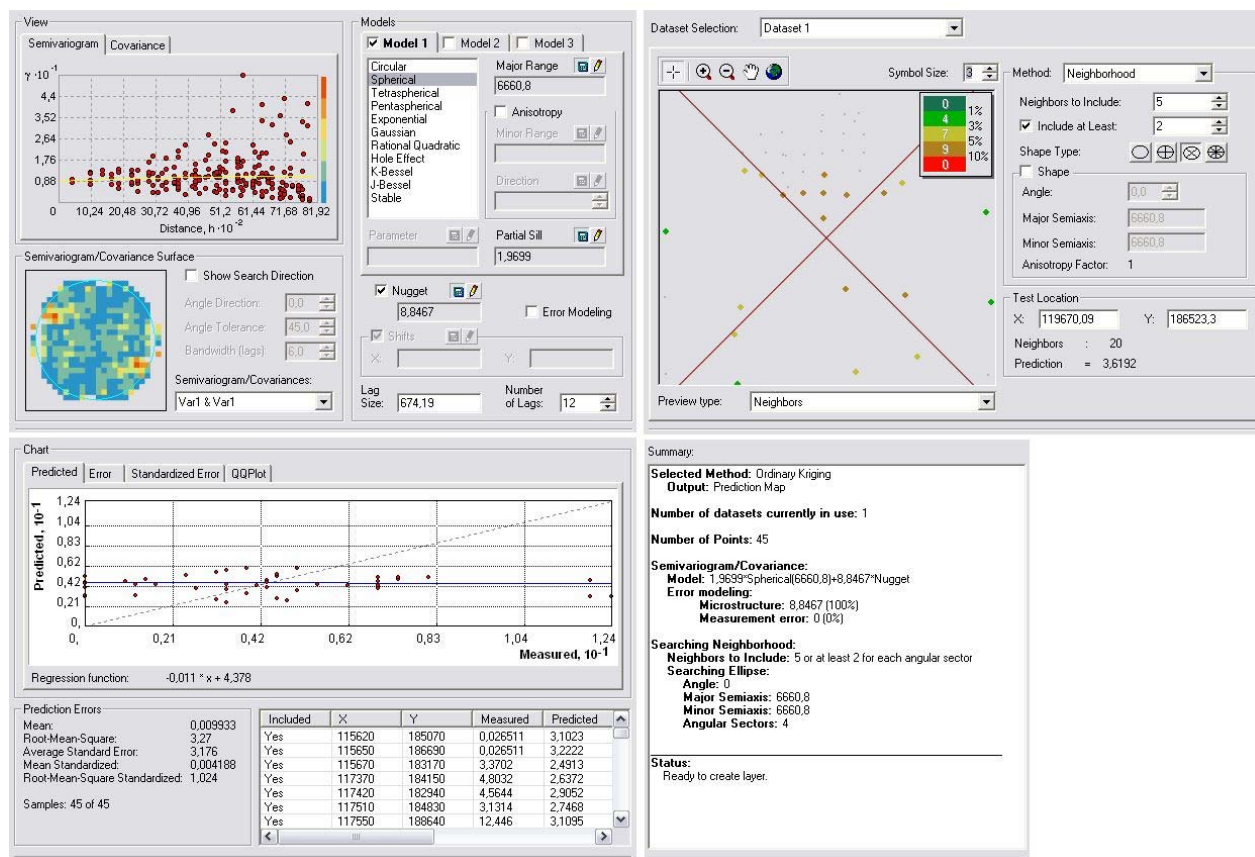




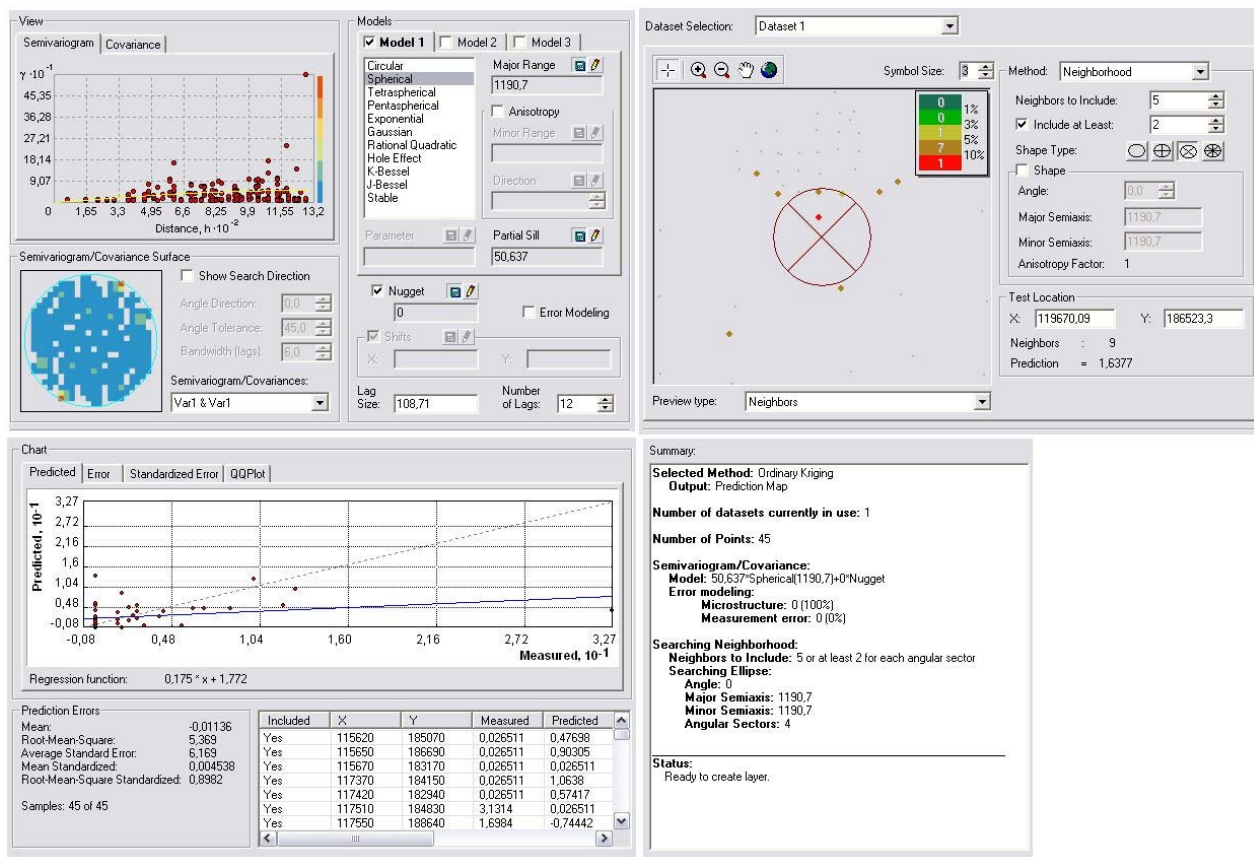
SO<sub>2</sub> – segunda semana de Inverno



SO<sub>2</sub> – média de Verão



SO<sub>2</sub> – primeira semana de Verão



SO<sub>2</sub> – segunda semana de Verão